

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-354118

(43)Date of publication of application : 24.12.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-159336

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1998

(72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU

## (54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve cycle life, by using, as a negative electrode material, a compound including silicon atoms which Li can be inserted into or discharged from, and, as a positive electrode active material, a Li-containing transition metal composite oxide including a fixed metal, having an  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> type layered structure, and having specified contents of alkaline earth metal elements and sulfur.

SOLUTION: For a negative electrode material, simple silicon, a silicon alloy, or a silicide is used as a compound which Li can be inserted into or discharged from. For a positive electrode active material, a Li-containing transition metal composite oxide including metal of one kind or more selected from Co, Ni, Mn, and Fe, and having a layered structure of LiMnO<sub>4</sub> oxide of a spinel structure of an  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> type or an A[B<sub>2</sub>]O<sub>4</sub> type, and impurities getting mixed in the positive electrode active material are specified to have an alkaline earth metal element content of 0.1 wt.% or less, a sulfur content of 0.1 wt.% or less, and a percentage water content of about 0.5 or less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3627516

[Date of registration] 17.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-354118

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	C
10/40		10/40	D
			Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-159336

(22) 出願日 平成10年(1998)6月8日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宮坂 力

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外4名)

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高める。

【解決手段】 負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、正極活物質がCo、Ni、Mn、Feから選ばれる1種以上の金属を含み $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型もしくはスピネル型の層状構造からなるリチウム含有遷移金属複合酸化物であることを特徴とする非水二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、該正極活物質がCo、Ni、Mn、Feから選ばれる1種以上の金属を含み $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型もしくはスピネル型の層状構造からなるリチウム含有遷移金属複合酸化物であり、該正極複合酸化物中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.1重量%以下であることを特徴とする非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、負極に珪素化合物を用い、高容量でサイクル寿命の長い非水系のリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム金属を含まない負極材料とリチウムを含有する正極活物質を用いるリチウム二次電池では、まず、正極活物質に含まれるリチウムを負極材料に挿入して負極材料の活性を上げる。これが充電反応であり、その逆の負極材料からリチウムイオンを正極活物質へ挿入させる反応が放電反応である。このタイプのリチウム電池負極材料として、カーボンが用いられている。カーボン(C<sub>6</sub>Li)の理論容量は372mAh/gであり、さらなる高容量負極材料が望まれている。一方、リチウムと金属間化合物を形成するケイ素の理論容量は4000mAh/gをこえ、カーボンのそれより大きいことはよく知られている。例えば、特開平5-74463では、単結晶のケイ素を開示しており、特開平7-29602では、非晶質ケイ素を開示している。また、ケイ素を含んだ合金では、Li-Al合金にケイ素を含む例が、特開昭63-66369(ケイ素が19重量%)、同63-174275(ケイ素が0.05~1.0重量%)、同63-285865(ケイ素が1~5重量%)に開示されている。ただし、これらの合金特許出願はいずれもリチウムを主体としているため、正極活物質にはリチウムを含有しない化合物が用いられていた。また、特開平4-109562では、ケイ素が0.05~1.0重量%の合金が開示されている。特開昭62-226563では、リチウムと合金可能な金属と黒鉛粉末を混合する方法が開示されている。しかし、いずれもサイクル寿命が劣り、実用されるには至っていない。ケイ素のサイクル寿命が劣る理由として、その電子伝導性が低いこと、リチウム挿入により体積が膨張し、粒子が微粉化されることが推測されている。また、汎用の4V級リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、LiCoO<sub>2</sub>、LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>(Mは1種以上の金属カチオン)等に代表される

Li挿入放出の可能な層状化合物が用いられている。これらのなかでも特に特開昭55-136131で開示されるLiCoO<sub>2</sub>は3.5Vvs.Li以上の高い充放電電位を与え、且つサイクル寿命が長い点でいち早く商品化されている。一方で資源供給量が限られコスト高であるCoに替えて、MnあるいはNiを用いた二次電池の開発が活発化している。Ni系酸化物の二次電池では特開平6-096769、同6-267539等が開示されるように、Co系に比べ電流容量の高いことが特長である。また、Mn系酸化物は3種の金属酸化物中最も安価である点に加え、平均電圧が高く安全性にも優れるという特長を備えている。これらのNi系、Mn系の活物質はしかしながらヤン・テラー歪みの発生などの影響でLiCoO<sub>2</sub>に比べて結晶構造が電気化学的に不安定であるため、充放電のサイクル寿命が劣ることが実用化へ向けての大きな対策課題となっている。とくにNiの場合、Coに比べ還元型のNi<sup>3+</sup>価がより安定なため、Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(x≤1)では酸化還元電位が低くなり、Niの平均電荷が4価に近づく4Vを超える充電の繰り返しサイクルでは容量の劣化が著しい。そこで特開昭63-211565、特開平5-242891、特開平8-213015等が開示されるように、NiにCoその他の金属カチオンを添加してサイクル寿命の安定化と高電位化を図る方法が一般に用いられている。MnにおいてはLi含量の高い放電側でのヤン・テラー歪みの発生に加えて、充電側ではMn<sup>3+</sup>の溶出の起こることがサイクル性を悪化させており、この対策としてNiと同様にCoその他の金属カチオンを添加してサイクル寿命の安定化と高電位化を図る方法が用いられている。しかしながらこれらの金属ドープ型の正極活物質は仕込み組成比が同等であってもドープ元素(D)の原料を含めた合成原料の純度や精製の条件の違いによりサイクル性能、保存性が変動することが問題であり、正極活物質の純度の制御を含めた性能安定化のための技術構築が必要とされる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を含めた充放電特性を安定に維持することにある。

## 【0004】

【課題を解決しようとする手段】本発明の課題は、正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、該正極活物質がCo、Ni、Mn、Feから選ばれる1種以上の金属を含み $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型もしくはスピネル型の層状構造からなるリチウム含有遷移金属複合酸化物であり、該正極複合酸化物中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.1重量%以下であることを特徴とする非水二次電池を用

いて解決できた。

# 【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 非水二次電池が、正極活物質を有する正極、負極材料を有する負極及び非水電解質を構成要素とする非水二次電池に於いて、該負極材料がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、該正極活物質がCo、Ni、Mn、Feから選ばれる1種以上の金属を含み $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>(別名で、いわゆる岩塩型)もしくはスピネル型の層状構造からなるリチウム含有遷移金属複合酸化物であり、該正極複合酸化物中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.1重量%以下である。

(2) 項(1)のケイ素化合物の平均粒子サイズは0.01～50μmである。

(3) 項(1)のケイ素化合物が合金である。

(4) 項(3)の合金において、ケイ素以外の金属の少なくとも1種がアルカリ土類金属、遷移金属、半金属である。

(5) 項(3)、(4)の金属の少なくとも1種がGe、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znである。

(6) 項(3)～(5)のケイ素に対する該金属の重量比率が5～90%である。

(7) 項(1)のケイ素化合物が金属ケイ化物から金属を除去したケイ素である。

(8) 項(7)の金属ケイ化物がリチウムケイ化物である。

(9) 項(8)のリチウムケイ化物のリチウム含量は、ケイ素に対して、100～420原子%である。

(10) 項(1)のケイ素化合物はリチウムと反応しないセラミックと付着している。(

11) 項(10)のセラミックがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>から選ばれる少なくとも1種。

(12) 項(10)、(11)のケイ素化合物に対する該セラミックの重量比は2～50%である。

(13) 項(10)～(12)のケイ素化合物に該セラミックを付着させる方法に関し、300～1300℃に加熱する工程を含む。

(14) 項(1)のケイ素化合物は少なくとも金属で被覆されている。

(15) 項(14)の金属で被覆させる方法が無電解メッキ法、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法である。

(16) 項(14)、(15)の被覆される金属の少なくとも1種がNi、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、W、Ti、Au、Pt、Pd、Sn、Znである。

(17) 項(14)～(16)の金属で被覆されたケイ素化合物の比伝導度は被覆されていないケイ素化合物の比伝導度の10倍以上である。

(18) 項(1)のケイ素化合物はあらかじめ熱可塑性樹脂で

被覆されている。

(19) 項(18)の熱可塑性樹脂がポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンである。

【0006】(20) 項(18)および(19)のケイ素化合物に対する熱可塑性樹脂に重量比は2～30%である。

(21) 項(18)～(20)の熱可塑性樹脂の被覆率は5～100%である。

(22) 項(1)のケイ素化合物に対して炭素を重量比で5～1900%共存する。

(23) 項(22)の炭素が鱗片状天然黒鉛である。

(24) 項(1)のケイ素化合物の充放電範囲は、ケイ素に挿入放出するリチウムの当量比として、Li<sub>x</sub>Siで表すとxが0から4.2の範囲内である。

(25) 項(1)のケイ素化合物の充放電範囲は、Li<sub>x</sub>Siで表すとxが0から3.7の範囲内である。

(26) 項(1)の正極活物質はCo、Ni、Feから選ばれる1種以上の金属を主成分とする $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型の層状化合物であり、好ましくは、Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>DyO<sub>b+a</sub>X<sub>a</sub>(DはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、0.2<x≤1.2、0.1≤y≤0.5、1.8≤b≤2.3、0≤a≤1.0)の組成で示されるリチウム含有ニッケル複合酸化物である。

(27) 項(1)の正極活物質はLi<sub>x</sub>Mn<sub>2y</sub>DyO<sub>b+a</sub>X<sub>a</sub>(DはCr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、0.05<x≤1.2、0≤y≤0.5、3.5≤b≤4.5、0≤a≤1.0)の組成で示されるスピネル構造型のリチウム含有マンガン複合酸化物である。

【0007】(28) 正極のリチウム含有複合酸化物中のアルカリ土類元素の含有量が0.04重量%以下、硫黄の含有量が0.04重量%以下である。

(29) 正極のリチウム含有複合酸化物中の含水率が0.5重量%以下である。

(30) 正極のリチウム含有複合酸化物中のアルカリ土類元素の含有量が0.02重量%以下、硫黄の含有量が0.02重量%以下である。

(31) 正極のリチウム含有複合酸化物中の含水率が0.2重量%以下である。

(32) 項(3)～(25)で用いるケイ素の平均粒子サイズは0.01～50μmである。

ここで言うケイ素とは、リチウムと反応できるケイ素単体、ケイ素合金、ケイ化物である。

(33) 項(3)～(6)の合金に項(7)～(13)のセラミックを付着させる。

(34) 項(3)～(6)の合金に項(14)～(17)の金属を被覆する。

(35) 項(33)の材料に項(14)～(17)の金属を被覆する。

(36)項(3)～(6)の合金に項(18)～(21)の熱可塑性樹脂を被覆する。

(37)項(33)～(35)の材料に項(18)～(21)の熱可塑性樹脂を被覆する。

(38)項(3)～(6)の合金に項(22)、(23)の炭素を共存させる。

(39)項(33)～(37)の材料に項(22)、(23)の炭素を共存させる。

【0008】(40)項(3)～(6)の合金を項(24)、(25)の充放電範囲で用いる

(41)項(33)～(39)の材料を項(24)、(25)の充放電範囲で用いる。

(42)項(3)～(6)の合金負極の正極活物質として項(26)の化合物を用いる。

(43)項(33)～(39)の材料の正極活物質として項(26)の化合物を用いる。

(44)項(7)～(9)のケイ素に項(7)～(13)のセラミックを付着させる。

(45)項(7)～(9)のケイ素に項(14)～(17)の金属を被覆する。

(46)項(39)の材料に項(14)～(17)の金属を被覆する。

(47)項(7)～(9)のケイ素に項(18)～(21)の熱可塑性樹脂を被覆する。

(48)項(44)～(46)の材料に項(18)～(21)の熱可塑性樹脂を被覆する。

(49)項(7)～(9)のケイ素に項(22)、(23)の炭素を共存させる。

(50)項(44)～(48)の材料に項(22)、(23)の炭素を共存させる。

(51)項(7)～(9)のケイ素を項(24)、(25)の充放電範囲で用いる。

(52)項(44)～(50)の材料を項(24)、(25)の充放電範囲で用いる。

(53)項(7)～(9)のケイ素負極の正極活物質として項(26)の化合物を用いる。

(54)項(44)～(50)の負極の正極活物質として項(26)の化合物を用いる。

(55)項(10)～(13)のケイ素化合物に(14)～(17)の金属を被覆する。

(56)項(10)～(13)のケイ素化合物に(18)～(21)の熱可塑性樹脂を被覆する。

(57)項(50)の材料に項(18)～(21)の熱可塑性樹脂を被覆する。

(58)項(10)～(13)のケイ素化合物に項(22)、(23)の炭素を共存させる。

(59)項(55)～(57)の材料に項(22)、(23)の炭素を共存させる。

【0009】(60)項(10)～(13)のケイ素化合物を項(24)、(25)の充放電範囲で用いる。

(61)項(55)～(57)の材料を項(24)、(25)の充放電範囲で

用いる。

(62)項(10)～(13)のケイ素化合物負極の正極活物質として項(26)の化合物を用いる。

(63)項(55)～(57)の材料負極の正極活物質として項(26)の化合物を用いる。

(64)項(14)～(17)の材料に項(7)～(13)のセラミックを付着させる。

(65)項(14)～(17)の材料に項(18)～(21)の熱可塑性樹脂を被覆する。

(66)項(64)の材料に項(18)～(21)の熱可塑性樹脂を被覆する。

(67)項(14)～(17)、(64)～(66)の材料に項(22)、(23)の炭素を共存させる。

(68)項(14)～(17)、(64)～(67)の材料を項(24)、(25)の充放電範囲で用いる。

(69)項(14)～(17)、(64)～(67)の材料負極の正極活物質として項(26)の化合物を用いる。

【0010】(70)項(18)～(21)の材料に項(7)～(13)のセラミックを付着させる。

(71)項(18)～(21)、(70)の材料に項(14)～(17)の金属を被覆する。

(72)項(18)～(21)、(70)、(71)の材料に項(22)、(23)の炭素を共存させる。

(73)項(18)～(21)、(70)～(71)の材料を項(24)、(25)の充放電範囲で用いる。

(74)項(18)～(21)、(70)～(71)の材料負極の正極活物質として項(26)の化合物を用いる。

(75)項(22)、(23)の負極の正極活物質として項(26)の化合物を用いる。

【0011】本発明で用いられる正極(あるいは負極)は、正極合剤(あるいは負極合剤)を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極合剤(あるいは負極合剤)には、正極活物質(あるいは負極材料)の他、導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。これらの電極は、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であることが好ましい。

【0012】以下に本発明の構成および材料について詳述する。本発明の負極材料で用いられるリチウムの挿入放出できるケイ素原子を含む化合物は、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ化物を意味する。ケイ素単体としては、単結晶、多結晶、非晶質のいずれも使用することができる。単体の純度は85重量%以上が好ましく、特に、95重量%以上が好ましい。さらに、99重量%以上が特に好ましい。その平均粒子サイズは0.01～50μmが好ましい。特に、0.02～30μmが好ましい。さらに、0.05～5μmが好ましい。

【0013】ケイ素合金は、リチウムを挿入放出した際に生じるケイ素の膨張収縮による微粉化を抑制したり、ケイ素の伝導性の低さを改良するので有効であると考え

られる。合金としては、アルカリ土類金属、遷移金属あるいは半金属との合金が好ましい。特に、固溶性合金や共融性合金が好ましい。固溶性合金は固溶体を形成する合金をいう。例えばGeの合金が固溶性合金である。共融性合金とは、ケイ素とどんな割合でも共融するが、冷却して得られる固体はケイ素と金属の混合体である合金を言う。Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znが共融性合金を形成する。これらの中では、Ge、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znの合金が更に好ましい。またこれらの2種以上の合金も好ましい。とくに、Ge、Ag、Al、Cd、In、Sb、Sn、Znを含む合金が好ましい。これらの合金の混合比率は、ケイ素に対して5～70重量%が好ましい。とくに、10～60重量%が好ましい。この場合、電気伝導性が向上するが電池性能、とくに、放電容量、ハイレート特性、サイクル寿命の点で、比伝導度が合金前のケイ素またはケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になることが好ましい。合金の平均粒子サイズは0.01～40 $\mu\text{m}$ が好ましい。特に、0.03～5 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0014】ケイ化物は、ケイ素と金属の化合物を言う。ケイ化物としては、CaSi、CaSi<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>Si、BaSi<sub>2</sub>、SrSi<sub>2</sub>、Cu<sub>5</sub>Si、FeSi、FeSi<sub>2</sub>、CoSi<sub>2</sub>、Ni<sub>2</sub>Si、NiSi<sub>2</sub>、MnSi<sub>2</sub>、MnSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、CrSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub>、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Cr<sub>3</sub>Si、NbSi<sub>2</sub>、NdSi<sub>2</sub>、CeSi<sub>2</sub>、SmSi<sub>2</sub>、DySi<sub>2</sub>、ZrSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、TaSi<sub>2</sub>、Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、TmSi<sub>2</sub>、TbSi<sub>2</sub>、YbSi<sub>2</sub>、YSi<sub>2</sub>、YSi<sub>2</sub>、ErSi、ErSi<sub>2</sub>、GdSi<sub>2</sub>、PtSi、V<sub>3</sub>Si、VSi<sub>2</sub>、HfSi<sub>2</sub>、PdSi、PrSi<sub>2</sub>、HoSi<sub>2</sub>、EuSi<sub>2</sub>、LaSi、RuSi、ReSi、RhSi等が用いられる。

【0015】該ケイ素化合物として、金属ケイ化物から金属を除去したケイ素を用いることができる。このケイ素の形状としては、1 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子で多孔性のものや、微小粒子が凝集して多孔性の二次粒子を形成したものをあげることができる。このケイ素を用いるとサイクル寿命が改良される理由としては、微粉化されにくいと考えられる。該金属ケイ化物の金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。なかでも、Li、Ca、Mgであることが好ましい。とくに、Liが好ましい。該リチウムケイ化物のリチウム含量は、ケイ素に対して、100～420モル%が好ましい。特に、200～420が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属のケイ化物からアルカリ金属やアルカリ土類金属を除去する方法は、アルカリ金属やアルカリ土類金属と反応し、かつ、反応生成物が溶解させる溶媒で処理させることが好ましい。溶媒としては、水、アルコール類が好ましい。とくに、脱気し、かつ、脱水したアルコール

類が好ましい。アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、1-ペンチルアルコール、2-ペンチルアルコール、3-ペンチルアルコールが好ましい。とくに、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコールが好ましい。CaやMgの除去は、水が好ましい。中性付近に保つようなpH緩衝剤を用いると更に好ましい。

【0016】ケイ素化合物に付着させるセラミックはケイ素の微粉化の抑制に有効であると考えられる。セラミックとしては、リチウムと原則的に反応しない化合物が好ましい。とくに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が好ましい。ケイ素とセラミックを付着させる方法としては、混合、加熱、蒸着、CVDが用いられるが、とくに、混合と加熱の併用が好ましい。とくに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>ゾルとケイ素を分散混合させた後、加熱し、固溶した固まりを粉砕してケイ素とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>の付着物を得ることができる。この場合、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>の付着物とは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>等の表面がケイ素粉末に覆われていたり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>等の固まりの内部に閉じこめられていたり、ケイ素の表面がそれらが覆われていたりする状態を言う。混合分散は、機械的攪拌、超音波、混練により達成できる。加熱は不活性ガス中で300℃～1300℃の範囲で行うことが好ましいが、とくに500℃～1200℃が好ましい。不活性ガスはアルゴン、窒素、水素が上げられる。これらの混合ガスも用いられる。粉砕法はボールミル、振動ミル、遊星ボールミル、ジェットミルなどよく知られた方法が用いられる。この粉砕も不活性ガス中で行われることが好ましい。ケイ素に対するセラミックスの混合比は2～50重量%の範囲が好ましいが、とくに3～40%が好ましい。ケイ素の電子顕微鏡観察から求めた平均粒子サイズは、0.01～40 $\mu\text{m}$ が好ましい。とくに、0.03～5 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0017】本発明のケイ素化合物の金属被覆としては、電気メッキ法、置換メッキ法、無電解メッキ法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着、クラスターイオン蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法(CVD法)により達成できる。とくに、無電解メッキ法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着、クラスターイオン蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、CVD法が好ましい。さらに、無電解メッキ法がとくに好ましい。無電解めっき法は「無電解メッキ基礎と応用」電気鍍金研究会編 日刊工業新聞社刊(1994)に記載されている。その還元剤はホスフィン酸塩、ホスホン酸塩、水素化ホウ素化合物、アルデヒド類、糖類、アミン類、金属塩が好ましい。ホスフィン酸水素ナトリウム、ホスホン酸水素ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、

ジメチルアミンボラン、ホルムアルデヒド、蔗糖、デキストリン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アスコルビン酸、塩化チタンが好ましい。メッキ液の中には還元剤の他に、pH調節剤、錯形成剤を含ませることが好ましい。これらについても上記「無電解メッキ基礎と応用」に記載されている化合物が用いられる。メッキ液のpHはとくに限定されないが、4～13が好ましい。液の温度は10℃～100℃が好ましいが、とくに、20℃～95℃がこのましい。メッキ浴の他にSnCl<sub>2</sub>塩酸水溶液からなる活性化浴、PdCl<sub>2</sub>塩酸水溶液からなる核形成浴を用いたり、さらに濾過工程、水洗工程、粉碎工程、乾燥工程が用いられる。

【0018】また、被覆されるケイ素化合物の形態としては、粉体状、塊状、板状等のいずれもが用いられる。被覆される金属は導電性の高い金属であれば何でもよいが、とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、W、Ti、Au、Pt、Pd、Sn、Znが好ましい。とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、Au、Pt、Pd、Sn、Znが好ましく、さらに、Ni、Cu、Ag、Pd、Sn、Znがとくに好ましい。被覆される金属量はとくに限定がないが、比伝導度が、素地であるケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になるように被覆することが好ましい。

【0019】本発明で用いられるケイ素化合物を熱可塑性樹脂で被覆することが好ましい。熱可塑性樹脂は含フッ素高分子化合物、イミド系高分子、ビニル系高分子、アクリレート系高分子、エステル系高分子、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。とくに、熱可塑性樹脂は電解液に膨潤しにくい樹脂が好ましい。具体例としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエン-ポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセタート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹

脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの化合物は単独または混合して用いることが出来る。とくに、含フッ素高分子化合物が好ましい。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。あらかじめ被覆する方法としては、熱可塑性樹脂を溶剤に溶解させておき、その溶液にケイ素化合物を混合、混練する。その溶液を乾燥し、得られた固形物を粉碎する方法が好ましい。ケイ素化合物に対する熱可塑性樹脂の使用量としては、2～30重量%が好ましい。とくに、3～20重量%が好ましい。被覆率は5～100%が好ましいが、とくに、5～90%が好ましい。被覆された粒子の平均サイズは、0.01μm～40μmが好ましい。とくに、0.03～5μmが好ましい。

【0020】本発明では、ケイ素化合物と炭素質化合物を混合して用いることが好ましい。炭素質材料は導電剤や負極材料で用いられる材料が用いられる。炭素質材料としては、難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料を挙げることができる。具体的には、特開昭62-122066号、特開平2-66856号、同3-245473号等の各公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさの炭素材料、特開平5-290844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63-24555号、同63-13282号、同63-58763号、特開平6-212617号公報に記載の気相成長炭素材料、特開平5-182664号公報に記載の難黒鉛化炭素を2400℃を超える温度で加熱焼成された材料であり、かつ複数の002面に相当するX線回折のピークを持つ材料、特開平5-307957号、同5-307958号、同7-85862号、同8-315820号公報に記載のピッチ焼成により合成されたメソフェース炭素材料、特開平6-84516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛、さらには、各種の粒状体、微小球体、平板状体、微小繊維、ウィスカーの形状の炭素材料、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子を含むポリアセン材料などの炭素材料等を挙げることができる。さらに、導電剤としての具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料が好ましい。これらは単独で用いても良いし、

混合物として用いても良い。

【0021】とくに、特開平5-182664号公報に記載の炭素材料や各種の粒状体、微小球体、平板状体、繊維、ウィスカーの形状の炭素材料、また、メソフェーズピッチ、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂の焼成体、さらに、水素原子を含むポリアセン材料が好ましい。なかでも、鱗片状天然黒鉛が合剤膜を強固にさせるため好ましい。混合比は、ケイ素化合物に対して、5～1900重量%が好ましい。とくに、20～500重量%が好ましい。さらに、30～400重量%が好ましい。導電剤としては、炭素の他金属を用いることができる。Ni、Cu、Ag、Feが好ましい。

【0022】ケイ素化合物負極材料の充放電範囲としては、挿入放出できるリチウムとケイ素原子の比を $Li_xSi$ で表すとき、 $x=0\sim4.2$ が好ましい。ケイ素のサイクル寿命改良を鋭意検討した結果、 $x=0\sim3.7$ の範囲に留めるとサイクル寿命が大きく改良することを見いだした。充電電位では、リチウム金属対極に対して、 $x=4.2$ では、過電圧を含めて、0.0Vであるのに対し、 $x=3.7$ では、約0.05Vであった。このとき、放電曲線の形状は変化し、0.0V充電折り返しでは0.5V(体リチウム金属)付近に平坦な放電曲線が得られるのに対し、0.05V以上、とくに0.08V以上( $x=3.6$ )では、約0.4Vに平均電圧をもつた平坦な曲線が得られる。即ち、充電終止電圧を上げた方が放電電位が下がるという特異的な現象を見だし、かつ、充放電反応の可逆性もあがった現象を見いだしたことを示している。

【0023】ケイ素化合物の高容量を維持しつつ、サイクル寿命を改良する効果を持つ方法を個々に記述してきたが、さらに好ましい態様は、上記のそれぞれの方法の組み合わせることによりさらに高い改良効果を得ることを見いだした。本発明では、負極材料として、本発明のケイ素化合物に対して他の負極材料である炭素質材料、酸化物材料、窒化物材料、硫化物材料、リチウム金属、リチウム合金などリチウムを挿入放出できる化合物を組み合わせることができる。

【0024】本発明で用いられる正極材料は、Co、Ni、Mn、Feから選ばれる1種以上の金属を含む $\alpha-NaFeO_2$ 型の層状構造もしくはスピネル型の層状構造からなるリチウム含有遷移金属複合酸化物である。この中でも好ましい正極活物質の組成は、 $Li_xM_{1-y}D_yO_{b-a}X_a$ (MはNiもしくはCoであり、DはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.3$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ )の組成で示されるリチウム含有コバルト複合酸化物もしくはリチウム含有ニッケル複合酸化物である。このなかでも特に好ましいのは、 $Li_xNi$

$_{1-y}D_yO_{b-a}X_a$ (DはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.3$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ )の組成で示されるリチウム含有ニッケル複合酸化物である。また、他の好ましい正極活物質の組成は、 $Li_xMn_{2-y}D_yO_{b-a}X_a$ (DはCr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.05 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $3.5 \leq b \leq 4.5$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ )の組成で示されるスピネル構造型のリチウム含有マンガン複合酸化物である。上記の正極活物質一般式の中でDは中心金属の遷移元素(Co、Ni、Mn)もしくはLiの一部を置換する1種以上の金属もしくは半金属元素であり、正極の充放電性能において放電平均電圧の増加やサイクル寿命の改善といった電池性能の改良に寄与する要素である。正極活物質の具体的としては、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCo_{1-y}Ni_yO_2$ 、 $Li_xCo_{1-y}V_yO_2$ 、 $Li_xCo_{1-y}Fe_yO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}Co_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}V_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}Fe_yO_4$ (ここで $x=0.2\sim1.2$ 、 $y=0.1\sim0.9$ 、 $z=2.01\sim2.3$ )などがあげられる。なかでも好ましい組成の例としては、 $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}Al_yO_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}Co_yO_{2-b}F_b$ 、 $Li_xNi_{1-y}ByO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}Al_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}Co_yO_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}Fe_yO_4$ ( $x=0.2\sim1.2$ 、 $y=0.1\sim0.3$ 、 $b=0\sim0.3$ )があげられる。ここでxの値は充放電開始前の値であり、充放電により上記の範囲を超えて増減する。【0025】つぎに、正極活物質として好ましく用いられるNi系酸化物とMn系酸化物のそれぞれについて解説する。Ni酸化物系の正極活物質の好ましい組成は、 $Li_xNi_{1-y}D_yO_{b-a}X_a$ で示される。ここで、Dとして使えるものは通常周期率表の第13族、第14族の元素、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素であり、好ましくはDはCo、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素である。Xはハロゲン元素である。これらの元素の組成中の量は、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.3$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ の範囲である。このうち、好ましい組成の1つは、 $Li_xNi_{1-y}MyO_b$ (MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.3$ )の組成で示される。また



Ni 酸化物系正極活物質の好ましい他の組成は、Xとしてフッ素が置換された組成であり、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_{b+a}\text{Fa}$  (MはMn、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.3$ 、 $0 < a \leq 1.0$ )の組成で示される。本発明の正極活物質の組成として特に好ましいものは、Mとして放電電位の向上に有効なコバルトを含有し、さらに構造補強元素として有効な元素のグループMを含有する構造であり、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{b+a}\text{Fa}$  (Mは、Mn、Cr、Fe、Cu、Zn、Mo、Ag、W、B、Al、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Pから選ばれる1種以上の元素、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.3$ )の組成で示されるニッケル含有リチウム複合酸化物である。

【0026】Mn系の正極活物質正極活物質として好ましいのは、A(B<sub>2</sub>)O<sub>4</sub>型のスピネル構造を持つ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 系酸化物である。この系の酸化物には $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のほか、たとえば一般式 $\text{Li}_{1+x}[\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  ( $0 < x < 1.7$ 、 $0 \leq y < 0.7$ )で示されるような非化学量論的組成をもち欠陥を含む構造の化合物も含まれる。この例としては、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ あるいはスピネル構造表示で $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}]\text{O}_4$ が挙げられる。この他の好ましい例は、一般式 $\text{Li}_{1-x}[\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  ( $0 < x < 1.0$ 、 $0 \leq y < 0.5$ )で示される。この例としては、たとえば特開平4-240117に示される化学量論的でないスピネル化合物である $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{11}$ あるいはスピネル構造表示で $\text{Li}_{1-x}[\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  ( $x = 0.273$ 、 $y = 0.182$ )が挙げられる。また、他の好ましい構造は、一般式 $\text{Li}_{1-x}[\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.20$ 、 $0 < y < 0.4$ )で示され、例えば、 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_9$ が挙げられる。Ni系酸化物と同様に、サイクル性能改善の目的でMn以外の金属あるいは半金属カチオンを他元素として固溶した組成のMn系複合酸化物も好ましい。他元素としてはCo、Al、Cr、Feなどの3価の金属元素が最も好ましく、これらを含む活物質組成の例は特開平9-245896に記載されている。

【0027】上記の他金属元素添加型の $\text{LiNiO}_2$ あるいは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、NiもしくはMn原料である化合物とLi原料であるLi化合物に加え、添加される各種金属をそれぞれ含む化合物(酸化物もしくは塩)を原料に用いて加熱処理によって合成されるが、多種の金属化合物を用いるために、最終活物質を高純度で生成することは通常困難であり、これらの金属化合物原料由来するNa、K、Mg、Ca、Al、硫黄、Cu、Fe、Si等の異種元素が不純物として正極活物質に混入しやすい。これらの不純物は、充放電中に非水電解液中

へ溶出するなどの影響で電池のサイクル寿命の劣化や高温保存性の悪化を引き起こす可能性がある。従って、これらの不純物を一定レベル以下に低減させることが性能の安定化を図る上で好ましい。

【0028】本発明者は、上記の不純物元素のうち、とくにアルカリ土類金属と硫黄については、混入するレベルを規定量以内に制限することにより、電池の保存特性を向上させることができることを発見した。すなわち、これらの元素が同時に不純物として含む活物質では、たとえば、電解液と接する活物質表面で局部的に酸度が低下し、金属元素が電解液中に溶出し正極もしくは負極の性能変化を招くといった問題が生じる。この現象は、とくに水分が活物質もしくは電解液中に存在する状況では酸度低下を加速するため、大きな問題となる。具体的には、正極活物質中のアルカリ土類元素の含有量が0.1重量%以下、硫黄の含有量が0.1重量%以下、含水率が0.5以下であることが保存特性とサイクル寿命の向上に有効である。性能向上により有効な含有量はアルカリ土類元素の含有量が0.04重量%以下、硫黄の含有量が0.04重量%以下で、含水率が0.2重量%以下である。また、さらにはアルカリ土類元素の含有量が0.02重量%以下、硫黄の含有量が0.02重量%以下、含水率が0.1重量%以下であることがより効果が大きい。最も好ましいのはアルカリ土類元素の含有量は0.02重量%以下、硫黄の含有量は重量で80ppm以下(0.008%以下)、含水率が0.1重量%以下の条件である。

【0029】本発明で言うアルカリ土類元素のなかで電池性能の向上のために含有量の管理が重要なものは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)であり、中でも重要なものはマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)であり、とくにカルシウム(Ca)が重要である。

【0030】また、硫黄は焼成用の原料に含まれる硫酸根(SO<sub>4</sub>)などから不純物として混入する場合が多く、その含量は0.1%以下であることが保存性改良に効果があり、好ましくは、0.04%以下、さらに好ましくは0.02%以下であることが効果が大きい。最も性能改良に効果があるのは硫黄含量が80ppm以下である。

【0031】本発明の正極用の複合酸化物の合成は、リチウム原料であるリチウム化合物とCo、Ni、もしくはMnの原料である金属化合物そして必要に応じてB、Al、Cr、Sn、Si、Fe、Tiなどに代表される他元素Dを含む化合物を混合し、高温乾燥状態での原料粉末の焼成、あるいはソルゲル法などに代表される溶液状態による化学反応によって行われる。リチウム原料としては、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$

O)、アルキルリチウムなどが用いられ、Ni 原料には、Ni O、Ni CO<sub>3</sub>、Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ni 粉末、Ni Cl<sub>2</sub>、Ni SO<sub>4</sub>、Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ni (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Ni (OH)<sub>2</sub>、Ni OOH、Ni アルコキシドなどが有用である。また、他元素Mの原料としては、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co CO<sub>3</sub>、Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co Cl<sub>2</sub>、Mn CO<sub>3</sub>、Mn O<sub>2</sub>、Mn (NO)<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B (OH)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Al (OH)<sub>3</sub>、Sn O<sub>2</sub>、Sn O、Sn Cl<sub>2</sub>、Sn アルコキシド、Si O<sub>2</sub>、Si O、アルコキシシラン、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe Cl<sub>3</sub>、Fe OOH、Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Ti O<sub>2</sub>、Ge O<sub>2</sub>、Zr O<sub>2</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、Ga (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu O、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al F<sub>3</sub>、Li F、La F<sub>3</sub>、Sn F<sub>2</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Al PO<sub>4</sub>などを用いることができる。これらの原料の混合は、固体粉末のまま混合しともよいし、複数の原料を溶媒に溶かして混合溶液としこれを乾燥固化あるいはスラリー状として混合物としても良い。焼成によって合成する場合は、上記の原料の粉末あるいはスラリー状の混合物を、400℃から1000℃好ましくは600℃から900℃の温度で、酸素存在下あるいは酸素分圧が0.2気圧以上好ましくは酸素分圧が0.5以上の雰囲気下で、4時間から48時間反応させて合成を実施する。焼成は必要に応じて同条件下あるいは条件を変えて複数回繰返し行う。原料混合物はあらかじめペレット状に充填し成型したものをを用いても良い。焼成の方法は、たとえば特開昭62-264560、特開平2-40861、同6-267538、同6-231767に記載の粉末混合法、特開平4-237953、同5-325966、同6-203834に記載の溶液混合法、特開昭63-211565に記載の共沈による合成法、特開平5-198301、同5-205741に記載の焼成物の急冷を行う方法、特開平5-283076、同6-310145に記載のペレット成型による焼成方法、特開平5-325969に記載のLi OH水和物を原料として熔融状態で焼成する方法、特開平6-60887に記載の酸素分圧制御下で合成する方法、特開平6-243871に記載のフッ素ドーブ法、特開平8-138670に記載の粒子の内部と表面の組成の異なる活物質を合成する方法などが有効である。

【0032】Ni 酸化物もしくはMn 酸化物の場合、正極活物質の粒子は一次粒子が凝集してなる二次粒子の形状を持っていることがサイクル寿命と保存性を良くする点で好ましい。このときの好ましい粒径は、二次粒子の粒径が1~30μm、一次粒子の粒径が0.01以上1μm以下であり、さらに好ましくは二次粒子の粒径が3~20μm、一次粒子の粒径が0.05~0.5μmである。ここで二次粒子とは微小な一次粒子が凝集して作

る粒子を意味し、通常レーザー散乱式粒度分布測定などで測定される粒子サイズに相当し、通常定義される粒子サイズに相当する。粒子の形状は、特に二次粒子が球状であることが好ましい。また二次粒子の表面が多孔性であることが好ましい。

【0033】正極活物質の比表面積は、上記の粒子形態に対応し、BET法による測定で0.1~1.0m<sup>2</sup>/gの範囲であることが好ましく、0.3~3m<sup>2</sup>/gの範囲であることがより好ましい。

【0034】本発明で用いる正極活物質粒子は結晶性であっても、非晶質構造を粒子の内部あるいは表面に含むものであってもよいが、結晶性であることが好ましい。

【0035】本発明の合剤に使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高温焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーンズブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料、金属繊維等の導電性繊維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。黒鉛では、アスペクト比が5以上の平板状のものをを用いると好ましい。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、0.01μm以上、20μm以下が好ましく、0.02μm以上、10μm以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。併用する場合は、アセチレンブラック等のカーボンブラック類と、1~15μmの黒鉛粒子を併用すると好ましい。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し1~50重量%であることが好ましく、特に2~30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、3~20重量%であることが特に好ましい。

【0036】本発明では電極合剤を保持するために結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン-マレイン酸共重合体等の

水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの結着剤は、粒子の平均サイズが0.01~5 $\mu\text{m}$ のものをを用いるのがより好ましく、0.05~1 $\mu\text{m}$ のものをを用いるのが特に好ましい。これらの結着剤は単独または混合して用いることが出来る。結着剤の添加量が少なくと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1~30重量%が好ましく、特に2~10重量%が好ましい。

【0037】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸リチウム等の炭酸塩が代表例である。

【0038】本発明で使用できる集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極にはアルミニウム箔、負極には銅箔が好ましい。箔の厚みとしては7 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは7 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは7 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ である。エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網の厚みとしては7

$\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは7 $\mu\text{m}$ ~150 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは7 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ である。集電体の純度としては98%以上が好ましく、さらに好ましくは99%以上であり、特に好ましくは99.3%以上である。集電体の表面は酸、アルカリ、有機溶剤などにより洗浄してもよい。

【0039】次に本発明における正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活物質(もしくは負極材料)含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活物質(もしくは負極材料)を含有する層と正極活物質(もしくは負極材料)を含有しない層から構成される場合である。正極活物質(もしくは負極材料)を含有しない層には、正極活物質(もしくは負極材料)を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活物質(もしくは負極材料)含有層の間にある中間層、正極活物質(もしくは負極材料)含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0040】保護層は正負電極の両方または正負電極のいずれかにあることが好ましい。負極において、リチウムを電池内で負極材料に挿入する場合は負極は保護層を有する形態であることが望ましい。保護層は、少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていても良い。また、集電体の両面の合剤層の内の片面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水不溶性の粒子と結着剤等から構成される。結着剤は、前述の電極合剤を形成する際に用いられる結着剤を用いることが出来る。水不溶性の粒子としては、種種の導電性粒子、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。水不溶性粒子の水への溶解度は、100PPM以下、好ましくは不溶性のものが好ましい。保護層に含まれる粒子の割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。

【0041】水不溶性の導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げることが出来る。これらの水不導電性粒子の中で、アルカリ金属特にリチウムとの反応性が低いものが好ましく、金属粉末、炭素粒子がより好ましい。粒子を構成する元素の20℃における電気抵抗率としては、 $5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 以下が好ましい。

【0042】金属粉末としては、リチウムとの反応性が低い金属、即ちリチウム合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には、銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれ

でもよく、最大径が $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0043】炭素粒子としては、従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。具体的には電極合剤を作る際に用いられる導電剤が用いられる。

【0044】実質的に導電性を持たない水不溶性粒子としては、テフロン、微粉末、 $\text{SiC}$ 、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォルステライト、ステアタイトを挙げることが出来る。これらの粒子は、導電性粒子と併用してもよく、導電性粒子の $0.01$ 倍以上、 $10$ 倍以下で使うと好ましい。

【0045】正(負)の電極シートは正(負)極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成する事ができる。合剤の調製は正極活物質(あるいは負極材料)および導電剤を混合し、結着剤(樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン状のもの)、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。分散液の $\text{pH}$ は負極では $5\sim 10$ 、正極では $7\sim 12$ が好ましい。

【0046】塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることが出来る。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーターを用いる方法が特に好ましい。塗布は、 $0.1\sim 100\text{m/分}$ の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。電極層が複数の層である場合にはそれらの複数層を同時に塗布することが、均一な電極の製造、製造コスト等の観点から好ましい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で $10\sim 1000\mu\text{m}$ である。塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせて用いることが出来る。乾燥温度は $80\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $100\sim 260^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。乾燥後の含水量は $2000\text{ppm}$ 以下が好ましく、 $500\text{ppm}$ 以下がより好ましい。電極シートの圧縮は、一般に採用されてい

るプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、 $10\text{kg/cm}^2\sim 3\text{t/cm}^2$ が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、 $0.1\sim 50\text{m/分}$ が好ましい。プレス温度は、室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0047】本発明で利用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられ、形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロン、ポリエチレンとテフロンの混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 、厚みが $5\sim 50\mu\text{m}$ の微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる2層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムを張り合わせた複合フィルムを挙げることができる。

【0048】電解液は一般に支持塩と溶媒から構成される。リチウム二次電池における支持塩はリチウム塩が主として用いられる。本発明で使用出来るリチウム塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ で表されるフルオロスルホン酸( $n$ は6以下の正の整数)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})$ で表されるイミド塩( $m, n$ はそれぞれ6以下の正の整数)、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1})(\text{SO}_2\text{C}_q\text{F}_{2q+1})(\text{SO}_2\text{C}_r\text{F}_{2r+1})$ で表されるメチド塩( $p, q, r$ はそれぞれ6以下の正の整数)、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの $\text{Li}$ 塩を上げることが出来、これらの一種または二種以上を混合して使用することができる。なかでも $\text{LiBF}_4$ 及び/あるいは $\text{LiPF}_6$ を溶解したものが好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液 $1\text{リットル}$ 当たり $0.2\sim 3$ モルが好ましい。

【0049】本発明で利用できる溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、炭酸トリフルオロメチルエチレン、炭酸ジフルオロメチルエチレン、炭酸モノフルオロメチルエチレン、六フッ化メチルアセテート、三フッ化メチルアセテート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチrolacton、ギ酸メチル、酢酸メチ

ル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、ホウ酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、3-アルキルシドノン(アルキル基はプロピル、イソプロピル、ブチル基等)、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを好ましい。本発明で使用できる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ および/または $\text{LiPF}_6$ を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、もしくは $\text{LiBF}_4$ の中から選ばれた少なくとも一種の塩と $\text{LiPF}_6$ を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0050】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、硫化リン化合物などが有効である。

【0051】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有

機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0052】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$ -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 $N$ -置換オキサゾリジノンと $N, N'$ -置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 $\text{AlCl}_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

【0053】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0054】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解制御、リチウムの分布を均一にするための温度制御、揺動及び/または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチウム挿入量の50~120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理当があり、任意に組み合わせることができる。

【0055】本発明の活性化前の好ましいエージング条件(前処理条件)は次の通りである。温度は30℃以上70℃以下が好ましく、30℃以上60℃以下がより好ましく、40℃以上60℃以下がさらに好ましい。また、開路電圧は2.5V以上3.8V以下が好ましく、2.5V以上3.5V以下がより好ましく、2.8V以上3.3V以下がさらに好ましい。エージング期間は1日以上20日以下が好ましく、1日以上15日以下が特に好ましい。活性化の充電電圧は4.0V以上が好まし

く、4.05V以上4.3V以下がより好ましく、4.1V以上4.2V以下が更に好ましい。活性化後のエージング条件としては、開路電圧が3.9V以上4.3V以下が好ましく、4.0V以上4.2V以下が特に好ましく、温度は30℃以上70℃以下が好ましく、40℃以上60℃以下が特に好ましい。エージング期間は0.2日以上2.0日以下が好ましく、0.5日以上5日以下が特に好ましい。

【0056】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を溶接することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0057】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

#### 【0058】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 【0059】実施例1

〔負極材料の調製〕負極材料として下記に示す各種のケイ素を主体とする固体化合物を、機械的に粉砕した粉末の状態で使用した。多結晶ケイ素単体（化合物-1）、冶金学的に合成した以下の合金化合物として、Si-Ag合金（化合物-2 重量比40-60）、Si-Al（化合物-3 重量比40-60）、Si-Ag-Cd（化合物-4 重量比40-50-10）、Si-Zn（化合物-5 重量比40-60）、Si-Au（化合物-6 重量比20-80）、Si-Ag-In（化合物-7 重量比40-50-10）、Si-Ge（化合物-8 重量比40-60）、Si-Ag-Sn（化合物-9 重量比40-50-10）、Si-Ag-Sb（化合物-10 重量比40-50-10）、冶金学的に合成したLi<sub>4</sub>Siからイソプロピルアルコールを用いて

Liを溶出させたケイ素をアルゴンガス中で粉砕して得られたケイ素（化合物-11）、多結晶ケイ素とコロイダルシリカ微粒子を混合し、1000℃で加熱して得られた固形物をアルゴンガス中で振動ミルにて粉体にしたSi-SiO<sub>2</sub>（化合物-12 重量比90-10）、同様の方法で得られたSi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（化合物-13 重量比90-10）、無電解メッキ法にて多結晶ケイ素表面にメッキした化合物としてAgメッキしたSi（化合物-14 Si-Agの重量比40-60）、同じくNiメッキしたケイ素（化合物-15 Si-Niの重量比20-80）、同じくZnメッキしたケイ素（化合物-16 Si-Znの重量比70-30）、ポリフッ化ビニリデン3gをN-メチルピロリドン50gに溶かした液にケイ素を30g添加し、混合混練した後、乾燥し、自動乳鉢にて粉砕した粉体（化合物-17）を用いた。さらに化合物-11を無電解メッキ法にてAgを被覆した化合物（化合物-18 Si-Agの重量比率65-35）、化合物-12を無電解メッキ法にてAgを被覆した化合物（化合物-19 Si-SiO<sub>2</sub>-Agの重量比率65-5-30）、同じく化合物-12を用いてポリフッ化ビニリデンで被覆した化合物（化合物-20 Si-SiO<sub>2</sub>-ポリフッ化ビニリデンの重量比80-10-10）を用いた。上記負極材料（化合物1-20）の粉末の平均粒子サイズはいずれも0.05〜4μmの範囲内であった。次に上記のケイ素材料と等重量の鱗片状天然黒鉛を十分に混合して得られた粉体を190g、結着剤としてポリ沸化ビニリデン10gをN-メチル2-ピロリドン500mlに分散して、ホモジナイザーで均一混合し、負極ペーストを作成した。

【0060】〔正極活物質の調製〕基本組成がLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>である正極活物質（C-1）を以下の各種の方法で合成した。Li原料としてLiOH・H<sub>2</sub>O（純度99.9%以上）、Ni原料としてNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・1.5H<sub>2</sub>O（純度99.9%以上）、Co原料としてCo(OH)<sub>2</sub>（純度99.9%以上）の粉末をモル比1:0.8:0.2の割合で乾燥空気下乳鉢中で十分に混合し、酸素雰囲気下で180℃で2時間熱処理した後、650℃で6時間仮焼成を行った。焼成物を、再混合し、さらに850℃で8時間焼成を行い、1℃/分の速度で室温まで徐冷を行い、上記組成の化合物C-1を合成した。得られた粒子は、球状に近い形をもち、1次粒子の平均粒径が0.1μmであり、2次粒子の平均粒径が7μmであった。またBET法による比表面積は1.7m<sup>2</sup>/gであった。X線回折によって得られた（104）面/（003）面のピーク比は0.6であり、a軸の格子定数は2.83、c軸格子定数は13.89であった。また、同じ基本組成の活物質を、Ni原料、Co原料としてそれぞれNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O（純度99.9%以上）と高純度の酸化コバルト（純度

99.95%以上)を用いて合成し、化合物C-2を得た。これらの合成物を硝酸水溶液に全溶解し、Li、Co、Ni以外の金属の不純物含量をICP法によって定量した結果、いずれも、アルカリ土類元素についてはカルシウム(Ca)の含有量が0.03重量%、マグネシウム(Mg)の含有量が0.02重量%以下、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)の個々の含有量が0.02重量%以下であり、アルカリ土類元素の合計含量では0.1%以下であり、また、硫黄の含有量が0.1%以下の水準であることが確かめられた。また活物質粉末の含水率をカルル・フィッシャー法で測定した結果、いずれも、5重量%未満の水準であることを確認した。

【0061】比較実験として、Ni原料として低純度(純度99.5%以下)にランクされるバッチの酸化ニッケル(NiOなど)および硝酸ニッケル、Co原料として同じく低純度(純度99.5%以下)にランクされるバッチの酸化コバルトをそれぞれ用いて基本組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{4.05}$ である正極活物質(化合物C-3、C-4)を合成した。これらの比較の活物質は後述の表1に分析値を示すように、アルカリ土類元素の含量もしくはイオウの含量のいずれかまたは両方が0.1重量%を超えるレベルであり、あるいは活物質粉末の含水量が0.5%を超えるレベルであった。

【0062】このほかに、Li原料として $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、Ni原料として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Co原料として $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に加えて、Al原料として $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、Mn原料として硝酸マンガ、ホウ素原料として硼酸、フッ素原料としてLiFを用いて、下記の組成の活物質(C-5、C-6)を合成した。これらの活物質中のアルカリ土類元素、イオウの不純物元素の純度は後の表1に示すように、上記のC-1、C-2と同様に本発明の範囲内であり、またカルシウム(Ca)の含有量が0.05重量%以下であることを確認した。

$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{B}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ (化合物C-5)

$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ (化合物C-6)

【0063】また、正極活物質としてリチウムマンガコバルト複合酸化物の $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{4.05}$ (C-7)を下記の方法で合成した。粒径0.5~3.0 $\mu\text{m}$ (1次粒子、2次粒子を含む)、BET表面積40~70 $\text{m}^2/\text{g}$ の化学合成二酸化マンガ(CMD、不純物としてそれぞれ1重量%以下の $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Mn}_3\text{O}_4$ および0.1重量%未満の硫酸塩と、それぞれ0.05重量%以下のNa、K、Caを含む)と平均粒径を1~10 $\mu\text{m}$ に粉砕した水酸化リチウム、および炭酸コバルト(純度99.9%)を上記化学式の化学量論量比で混合し、混合物を、600℃で4時間加熱処理した後、650℃から750℃の範囲で温度条件を変えて1

8時間空气中で焼成した。最終焼成物を室温まで徐冷して粉砕した結果、得られた粒子は、レーザー式粒度分布測定により一次粒子の平均メジアン径が0.5 $\mu\text{m}$ であり、二次粒子の粒径は10 $\mu\text{m}$ であった。BET法表面積は2 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であった。構造と組成をICPとX線回折で同定した結果、焼成物はスピネル結晶型構造の $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{4.05}$ であり、Cu- $\alpha$ 線を用いたX線回折における $2\theta=36$ の回折ピークの半値幅はおよそ0.3であり、その強度は $2\theta=18.6$ のピークに対して27%の値であった。また結晶のa軸の格子定数は8.22Åであった。また、焼成物中には微量の $\text{LiMnO}_2$ が混入されていることもわかった。この焼成物5gを100ccの純水に分散してpHを測定した結果、8.0であった。化合物C-7を硝酸水溶液に全溶解し、Li、Co、Mn以外の金属の不純物含量をICP法によって定量した結果、アルカリ土類元素についてはカルシウム(Ca)の含有量が0.03重量%、マグネシウム(Mg)の含有量が0.02重量%以下、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)の個々の含有量が0.02重量%以下であり、アルカリ土類元素の合計含量では0.1%以下であり、また、硫黄の含有量が0.1%以下の水準であることが確かめられた。比較として、BET表面積30~50 $\text{m}^2/\text{g}$ の低純度の化学合成二酸化マンガ(CMD、不純物として $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Mn}_3\text{O}_4$ のほか0.5重量%未満の硫酸塩と、それぞれ0.3重量%以下のNa、K、Caを含む)と上記C-7の例と同様に平均粒径を1~10 $\mu\text{m}$ に粉砕した水酸化リチウム、および炭酸コバルト(純度99.9%)を原料に用いて混合し、上記と同様の条件で空气中で焼成して、 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3.95}$ (C-8)を得た。この比較活物質は後述の表1に分析値を示すように、アルカリ土類元素の含量もしくはイオウの含量のいずれかまたは両方が0.1重量%を超えるレベルであり、あるいは活物質粉末の含水量が0.5%を超えるレベルであった。

【0064】上記の各種の正極活物質200gとアセチレンブラック10gとをホモジナイザーで混合し、続いて結着剤としてポリボリデン5gを混合し、N-メチル2-ピロリドン500mlを加え混練混合し、正極合剤ペーストを作成した。正極合剤ペーストをブレードコーターで厚さ30 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、150℃乾燥後ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帯状の正極シートを作成した。さらにドライボックス(露点:-50℃以下の乾燥空気)中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを20 $\mu\text{m}$ の銅箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で負極シートを作成した。正負極の塗布量は、正極活物質がリチウム金属に対して4.2Vになる第1サイクルの充電容量と上記負極材料が0.0Vになる第1サ

イクルの充電容量が合うようにそれぞれの電極合剤の塗布量を調整した。

【0065】次に電解液は次のようにして作成した。アルゴン雰囲気、200ccの細口のポリプロピレン容器に65.3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30℃を越えないように注意しながら、22.2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gのLiBF<sub>4</sub>、12.1gのLiPF<sub>6</sub>を液温が30℃を越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm(京都電子製 商品名MKC-210型カールフィsher水分測定装置で測定)、遊離酸分は24ppm(ブロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH水溶液を用いて中和滴定して測定)であった。

【0066】シリンダー電池は次のようにして作成した。図1に従い電池の作り方を説明する。上記で作成した正極シート、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター、負極シートさらにセパレーターを順に積層し、こ

れを渦巻き状に巻回した。この巻回した電極群(2)を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶(1)に収納し、上部絶縁板(3)を更に挿入した。この電池缶内に上記電解液を注入した後、正極端子(6)、絶縁リング、PTC素子(63)、電流遮断体(62)、圧力感応弁体(61)を積層したものをガスケット(5)を介してかして円筒型電池を作成した。正極活物質及び負極材料を表1のように組み合わせ電池1から44を作成した。

【0067】上記の円筒形電池を1.5Aで充電する。この場合、充電は4.1Vまで定電流で充電し、充電開始から2.5時間が経過するまで4.2Vで一定に保つように充電電流を制御した。放電は0.2C電流にて3.0Vまで定電流で実施した。そのときの第1サイクルの放電容量、平均放電電圧、エネルギー量(放電容量×平均放電電圧)また、充放電を繰り返した30サイクル目の容量維持率を表1に示した。

【0068】

(表1)

電池 番号	正極 活物質	アルカリ 土類	イオウ	負極 材料	電池の 放電容量	電池の サイクル寿命
	元素含量 (重量%)	含量 (重量%)	番号	30サイクル後の (Ah) 容量維持率(%)		
1	C-1	0.01	0.015	化合物-2	2.30	78
2	C-2	0.05	0.09	化合物-2	2.30	77
3	C-5	0.01	0.015	化合物-2	2.35	80
4	C-6	0.03	0.035	化合物-2	2.35	82
5(比較)	C-3	0.12	0.05	化合物-2	2.30	75
6(比較)	C-4	0.12	0.11	化合物-2	2.27	72
7	C-7	0.015	0.01	化合物-2	2.05	82
8	C-8	0.08	0.08	化合物-2	2.05	80
9	C-1	0.01	0.015	化合物-9	2.32	79
10	C-2	0.05	0.09	化合物-9	2.31	78
11	C-5	0.01	0.015	化合物-9	2.37	82
12	C-6	0.03	0.035	化合物-9	2.37	83
13(比較)	C-3	0.12	0.05	化合物-9	2.31	76
14(比較)	C-4	0.12	0.11	化合物-9	2.29	74
15	C-7	0.015	0.01	化合物-9	2.15	84
16	C-8	0.08	0.08	化合物-9	2.25	83
17	C-1	0.01	0.015	化合物-12	2.32	82
18	C-2	0.05	0.09	化合物-12	2.30	81
19	C-5	0.01	0.015	化合物-12	2.35	85
20	C-6	0.03	0.035	化合物-12	2.35	86
21(比較)	C-3	0.12	0.05	化合物-12	2.31	79
22(比較)	C-4	0.12	0.11	化合物-12	2.29	78
23	C-7	0.015	0.01	化合物-12	2.15	87
24	C-8	0.08	0.08	化合物-12	2.21	85
25	C-1	0.01	0.015	化合物-14	2.35	85
26	C-2	0.05	0.09	化合物-14	2.34	83



27 (比較)	C-3	0.12	0.05	化合物-14	2.33	79
28 (比較)	C-4	0.12	0.11	化合物-14	2.29	76
29	C-1	0.01	0.015	化合物-1	2.50	68
30	C-1	0.01	0.015	化合物-3	2.40	76
31	C-1	0.01	0.015	化合物-4	2.30	81
32	C-1	0.01	0.015	化合物-5	2.30	80
33	C-1	0.01	0.015	化合物-6	2.20	78
34	C-1	0.01	0.015	化合物-7	2.30	78
35	C-1	0.01	0.015	化合物-8	2.30	80
36	C-1	0.01	0.015	化合物-10	2.30	80
37	C-7	0.01	0.015	化合物-11	2.10	78
38	C-7	0.01	0.015	化合物-13	1.90	75
39	C-7	0.01	0.015	化合物-15	2.00	80
40	C-7	0.01	0.015	化合物-16	2.00	80
41	C-7	0.01	0.015	化合物-17	2.10	82
42	C-7	0.01	0.015	化合物-18	1.95	82
43	C-7	0.01	0.015	化合物-19	2.00	87
44	C-7	0.01	0.015	化合物-20	2.00	86

## 【0069】実施例2

比較用の負極材料として、平均粒径10  $\mu\text{m}$ の多結晶ケイ素を用いる以外は上記と同様にして負極合剤ペーストを作成し負極シート(比較例-1)を作製し電池45とした。また、粒径2  $\mu\text{m}$ の多結晶ケイ素を用い、負極合剤の該ケイ素と鱗片状黒鉛の添加重量比を80:20にした以外は上記と同様にして負極シート(比較例-2)を作製し電池46とした。更に負極材料としてメソフェ

(表2)

電池 番号	正極 活物質	負極		材料 番号	電池の 放電容量 (Ah)	サイクル寿命 30サイクル後の 容量維持率(%)
		アルカリ土類	イオウ			
		元素含量 (重量%)	含量 (重量%)			
45	C-1	0.01	0.015	比較例-1	2.10	63
46	C-1	0.05	0.09	比較例-2	1.95	52
47	C-1	0.01	0.015	比較例-3	1.50	91

【0071】本発明の化合物を用いた実施例-1の電池を比較すると、正極活物質中に不純物として含まれるアルカリ土類元素あるいは硫黄の量が本発明の範囲を超える例においてはサイクル寿命が低下し性能劣化が加速されることが明らかである。また、実施例-1の電池と比較例-1の電池性能を比較すると、負極材料の平均粒子サイズの小さな化合物はサイクル寿命に優れていることがわかる。さらに、実施例-1で比較すると、合金、リチウムケイ化物からリチウムを除去したケイ素、コロイダルシリカを付着させたケイ素、メッキにより金属を被覆したケイ素、ポリフッ化ビニリデンにて被覆したケイ素は何も処理を施さないケイ素よりサイクル寿命が改良されている。さらに、負極材料において本発明の処理を組み合わせることにより、単独処理の負極材料に比較してサイクル寿命が改良されている。また、比較例-3から本発明の負極材料を用いた電池は負極に炭素質材料を

ーズビッチコークスを用い、導電補助剤としてアセチレンブラックを2重量%加えた以外は同様にして負極シート(比較例-3)を作製し電池47とした。これらの電池を用いて、電池1から44と同様な試験を実施した。表2にこれらの比較電池について得られた充放電性能の結果を示す。

## 【0070】

用いたものに比べて放電容量が高い。以上の結果は、正極活物質にLiNiO<sub>2</sub>系酸化物やLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系酸化物に代えてLiCoO<sub>2</sub>およびLiCo<sub>1.92</sub>Sn<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub>を用いた場合も同様な効果が得られた。

## 【0072】

【発明の効果】本発明によれば、放電容量とエネルギー量を高め、サイクル寿命の向上した非水二次電池を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー電池の断面図を示したものである。

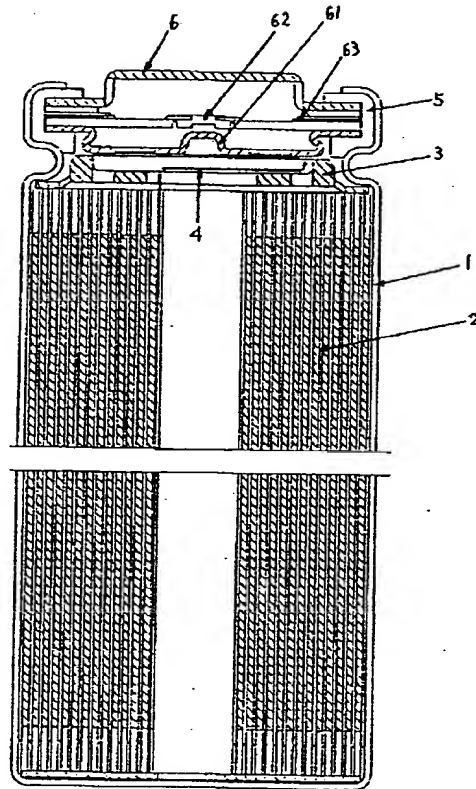
## 【符号の説明】

- 1 負極を兼ねる電池缶
- 2 巻回電極群
- 3 上部絶縁板
- 4 正極リード

- 5 ガasket
- 6 正極端子を兼ねる電池蓋
- 61 圧力感応弁体

- 62 電流遮断素子(スイッチ)
- 63 PTC素子

【図1】



**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the nonaqueous rechargeable battery which uses as a component the positive electrode which has positive active material, the negative electrode which has a negative-electrode ingredient, and nonaqueous electrolyte It is the compound with which this negative-electrode ingredient contains the silicon atom in which insertion emission of a lithium is possible. One or more sorts of metals with which this positive active material is chosen from Co, nickel, Mn, and Fe are included, and it is  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. It is the lithium content transition-metals multiple oxide which consists of the layer structure of a mold or a spinel mold. The nonaqueous rechargeable battery with which the content of the alkaline earth element in this positive-electrode multiple oxide is characterized by a sulphuric content being 0.1 or less % of the weight 0.1 or less % of the weight.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention uses a silicon compound for a negative electrode, and relates to the lithium secondary battery of the long non-drainage system of a cycle life by high capacity.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lithium contained in positive active material is first inserted in a negative-electrode ingredient, and the activity of a negative-electrode ingredient is raised in the lithium secondary battery using the positive active material containing the negative-electrode ingredient which does not contain a lithium metal, and a lithium. This is a charge reaction and the reaction for which a lithium ion is made to insert in positive active material from the reverse negative-electrode ingredient is a discharge reaction. Carbon is used as this type of a lithium cell negative-electrode ingredient. The geometric capacity of carbon (C6 Li) is 372 mAh/g, and further high capacity negative-electrode ingredient is desired. On the other hand, the geometric capacity of the silicon which forms a lithium and an intermetallic compound surpasses 4000 mAh/g, and it is known well that it is larger than that of carbon. For example, the silicon of a single crystal is indicated in JP,5-74463,A, and amorphous silicon is indicated in JP,7-29602,A. moreover, the example which contains silicon in a Li-aluminum alloy with the alloy containing silicon — JP,63-66369,A (silicon is 19 % of the weight) — said — 63-174275 (silicon is 0.05 – 1.0 % of the weight) — said — it is indicated by 63-285865 (silicon is 1 – 5 % of the weight). However, since each of such alloy patent application made the lithium the subject, the compound which does not contain a lithium was used for positive active material. Moreover, in JP,4-109562,A, 0.05 – 1.0% of the weight of the alloy is indicated for silicon. In JP,62-226563,A, the approach of mixing a lithium, the metal in which an alloy is possible, and graphite powder is indicated. However, it has come to use by all being inferior in a cycle life. As a reason which is inferior in the cycle life of silicon, the volume expands by that the electronic conduction nature is low and lithium insertion, and it is guessed that pulverization of the particle is carried out. Moreover, as positive active material of general-purpose 4 Class V rechargeable lithium-ion battery, the possible stratified compound of Li insertion emission represented (M is one or more sorts of metal cations) is used for LiCoO<sub>2</sub>, LiCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, etc. LiCoO<sub>2</sub> indicated by JP,55-136131,A also especially in these The high charge and discharge potential more than 3.5Vvs(es).Li is given, and the cycle life is promptly commercialized at the long point. On the other hand, the resource amount of supply is restricted, it changes to Co which is cost quantity, and development of the rechargeable battery using Mn or nickel is activating. As indicated by JP,6-096769,A and this 6-267539 grade in the rechargeable battery of nickel system oxide, compared with Co system, it is the features that current capacity is high. Moreover, in addition to the cheapest point, Mn system oxide is equipped

with the features that an average electrical potential difference is highly excellent also in safety, among three sorts of metallic oxides. While these nickel systems and Mn system carry out active material measles, it is  $\text{LiCoO}_2$  by the effect of generating of the Jahn teller distortion etc. It has been a big cure technical problem towards utilization that compare, and the cycle life of charge and discharge is inferior since the crystal structure is electrochemically unstable. Especially in the case of nickel, since the nickel trivalent of a reduction type is more stable compared with Co, in the repeat cycle of charge exceeding 4V by which the average charge of nickel approaches tetravalence by an oxidation reduction potential becoming low in  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $x \leq 1$ ), degradation of capacity is remarkable. Then, generally the method of adding the metal cation of Co and others to nickel, and attaining stabilization of a cycle life and high potential-ization is used so that it may be indicated by JP,63-211565,A, JP,5-242891,A, JP,8-213015,A, etc. In addition to generating of the Jahn teller distortion by the side of high discharge of Li content, in Mn, the method of that Mn trivalent elution happens worsening cycle nature, it adding the metal cation of Co and others like nickel as this cure, and attaining stabilization of a cycle life and high potential-ization is used by the charge side. However, these metal dope types of positive active material is prepared, and even if a presentation ratio is equivalent, the technical construction for the engine-performance stabilization with which it is a problem with which changing the cycle engine performance and shelf life by the difference including the raw material of a dope element (D) among the purity of synthetic powder or the conditions of purification, and it included control of the purity of positive active material is needed.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to maintain to stability the charge-and-discharge property which raised the amount of energy of a lithium secondary battery, and includes a cycle life.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In the nonaqueous rechargeable battery with which the technical problem of this invention uses as a component the positive electrode which has positive active material, the negative electrode which has a negative-electrode ingredient, and nonaqueous electrolyte It is the compound with which this negative-electrode ingredient contains the silicon atom in which insertion emission of a lithium is possible. It is the lithium content transition-metals multiple oxide with which this positive active material consists of the layer structure of  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  mold or a spinel mold including one or more sorts of metals chosen from Co, nickel, Mn, and Fe. The content of the alkaline earth element in this positive-electrode multiple oxide has been solved 0.1 or less % of the weight using the nonaqueous rechargeable battery with which a sulphuric content is characterized by being 0.1 or less % of the weight.

[0005]

[Embodiment of the Invention] Although the mode of this invention is explained below, this invention is not limited to these.

(1) In the nonaqueous rechargeable battery with which a nonaqueous rechargeable battery uses as a component the positive electrode which has positive active material, the negative electrode which has a negative-electrode ingredient, and nonaqueous electrolyte This negative-electrode ingredient is a compound containing the silicon atom in which insertion emission of a lithium is possible, one or more sorts of metals with which this positive active material is chosen from Co, nickel, Mn, and Fe are included, and it is  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (by the alias name). It is the lithium content transition-metals multiple oxide which consists of the layer structure of the so-called rock salt mold or a spinel mold, and the content of the alkaline earth element in this positive-electrode multiple oxide is [ a sulphuric content ] 0.1 or less % of the weight 0.1 or less % of the weight.

(2) Term (1) The average grain size of a silicon compound is 0.01-50 micrometers.

(3) Term (1) A silicon compound is an alloy.

- (4) Term (3) In an alloy, at least one sort of metals other than silicon is alkaline earth metal, transition metals, and semimetal.
- (5) Term (3) At least one sort of the metal of (4) is germanium, Be, Ag, aluminum, Au, Cd, Ga, In, Sb, Sn, and Zn.
- (6) Term (3) The weight ratio of this metal to the silicon of - (5) is 5 - 90%.
- (7) The silicon compound of a term (1) is the silicon which removed the metal from the metal silicide.
- (8) The metal silicide of a term (7) is a lithium silicide.
- (9) The lithium content of the lithium silicide of a term (8) is 100 - 420 atom % to silicon.
- (10) The silicon compound of a term (1) has adhered with the lithium and the ceramic which does not react. (11) At least one sort as which the ceramic of a term (10) is chosen from aluminum 2O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiC, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
- (12) The weight ratio of this ceramic to the silicon compound of a term (10) and (11) is 2 - 50%.
- (13) Term (10) The process heated at 300-1300 degrees C is included about the approach of making this ceramic adhering to the silicon compound of - (12).
- (14) The silicon compound of a term (1) is covered with the metal at least.
- (15) The approaches of making it cover with the metal of a term (14) are an electroless deposition method, vacuum deposition, the sputtering method, and a chemical-vapor-deposition method.
- (16) At least one sort of the metal with which a term (14) and (15) are covered is nickel, Cu, Ag, Co, Fe, Cr, W, Ti, Au, Pt, Pd, Sn, and Zn.
- (17) Term (14) The specific conductance of the silicon compound covered with the metal of - (16) is 10 or more times of the specific conductance of the silicon compound which is not covered.
- (18) The silicon compound of a term (1) is beforehand covered with thermoplastics.
- (19) The thermoplastics of a term (18) is polyvinylidene fluoride and polytetrafluoroethylene.
- [0006] (20) A weight ratio is 2 - 30% at the thermoplastics to a term (18) and the silicon compound of (19).
- (21) Term (18) The coverage of the thermoplastics of - (20) is 5 - 100%.
- (22) Live carbon together 5 to 1900% by the weight ratio to the silicon compound of a term (1).
- (23) The carbon of a term (22) is a scale-like natural graphite.
- (24) When the charge-and-discharge range of the silicon compound of a term (1) is expressed with Li<sub>x</sub>Si to silicon as equivalent ratio of the lithium which carries out insertion emission, x is within the limits of 0 to 4.2.
- (25) When the charge-and-discharge range of the silicon compound of a term (1) is expressed with Li<sub>x</sub>Si, x is within the limits of 0 to 3.7.
- The positive active material of a term (1) is the stratified compound of the alpha-NaFeO<sub>2</sub> mold which uses as a principal component one or more sorts of metals chosen from Co, nickel, and Fe.
- (26) Preferably Li<sub>x</sub>nickel<sub>1-y</sub>Dy Ob-a Xa (it Cr(s) and Fe(s) D -- Mn --) Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, aluminum, Ga, In, Sn, One or more sorts of elements chosen from Pb, Sb, and P and X are halogens, and are  $0.2 < x \leq 1.2$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.5$ ,  $1.8 \leq b \leq 2.3$ , and a lithium content nickel multiple oxide shown with the presentation of  $0 \leq a \leq 1.0$ .
- (27) The positive active material of a term (1) is Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-y</sub>Dy Ob-a Xa (it Cr(s) D). Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, aluminum, Ga, In, One or more sorts of elements chosen from Sn, Pb, Sb, and P and X are halogens, and are the lithium content manganese multiple oxide of  $0.05 < x \leq 1.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $3.5 \leq b \leq 4.5$ , and the Spinel structure mold shown with the presentation of  $0 \leq a \leq 1.0$ .
- [0007] (28) The content of the alkaline earth element in the lithium content multiple oxide of a positive electrode is [ a sulphuric content ] 0.04 or less % of the weight 0.04 or less % of the weight.
- (29) The water content in the lithium content multiple oxide of a positive electrode is 0.5 or less % of the weight.

- (30) The content of the alkaline earth element in the lithium content multiple oxide of a positive electrode is [ a sulphuric content ] 0.02 or less % of the weight 0.02 or less % of the weight.
- (31) The water content in the lithium content multiple oxide of a positive electrode is 0.2 or less % of the weight.
- (32) Term (3) The average grain size of the silicon used by - (25) is 0.01-50 micrometers. The silicon said here is a lithium, the silicon simple substance which can react, a silicon alloy, and a silicide.
- (33) Term (3) The ceramic of term (7) - (13) is made to adhere to the alloy of - (6).
- (34) Term (3) The metal of term (14) - (17) is covered into the alloy of - (6).
- (35) Cover the metal of term (14) - (17) into the ingredient of a term (33).
- (36) Term (3) The thermoplastics of term (18) - (21) is covered into the alloy of - (6).
- (37) Term (33) The thermoplastics of term (18) - (21) is covered into the ingredient of - (35).
- (38) Term (3) The carbon of a term (22) and (23) is made to live together into the alloy of - (6).
- (39) Term (33) The carbon of a term (22) and (23) is made to live together into the ingredient of - (37).
- [0008] (40) Use the ingredient of term (3) (41) which uses alloy of - (6) in [ charge-and-discharge ] term (24) and (25) term (33) - (39) in [ charge-and-discharge ] a term (24) and (25).
- (42) Term (3) The compound of a term (26) is used as positive active material of the alloy negative electrode of - (6).
- (43) Term (33) The compound of a term (26) is used as positive active material of the ingredient of - (39).
- (44) Term (7) The ceramic of term (7) - (13) is made to adhere to the silicon of - (9).
- (45) Term (7) The metal of term (14) - (17) is covered to the silicon of - (9).
- (46) Cover the metal of term (14) - (17) into the ingredient of a term (39).
- (47) Term (7) The thermoplastics of term (18) - (21) is covered to the silicon of - (9).
- (48) Term (44) The thermoplastics of term (18) - (21) is covered into the ingredient of - (46).
- (49) Term (7) The carbon of a term (22) and (23) is made to live together in the silicon of - (9).
- (50) Term (44) The carbon of a term (22) and (23) is made to live together into the ingredient of - (48).
- (51) Term (7) The silicon of - (9) is used in [ charge-and-discharge ] a term (24) and (25).
- (52) Term (44) The ingredient of - (50) is used in [ charge-and-discharge ] a term (24) and (25).
- (53) Term (7) The compound of a term (26) is used as positive active material of the silicon negative electrode of - (9).
- (54) Term (44) The compound of a term (26) is used as positive active material of the negative electrode of - (50).
- (55) Term (10) The metal of (14) - (17) is covered to the silicon compound of - (13).
- (56) Term (10) The thermoplastics of (18) - (21) is covered to the silicon compound of - (13).
- (57) Cover the thermoplastics of term (18) - (21) into the ingredient of a term (50).
- (58) Term (10) The carbon of a term (22) and (23) is made to live together to the silicon compound of - (13).
- (59) Term (55) The carbon of a term (22) and (23) is made to live together into the ingredient of - (57).
- [0009] (60) Term (10) The silicon compound of - (13) is used in [ charge-and-discharge ] a term (24) and (25).
- (61) Term (55) The ingredient of - (57) is used in [ charge-and-discharge ] a term (24) and (25).
- (62) Term (10) The compound of a term (26) is used as positive active material of the silicon compound negative electrode of - (13).
- (63) Term (55) The compound of a term (26) is used as positive active material of the ingredient

- negative electrode of - (57).
- (64) Term (14) The ceramic of term (7) - (13) is made to adhere to the ingredient of - (17).
- (65) Term (14) The thermoplastics of term (18) - (21) is covered into the ingredient of - (17).
- (66) Cover the thermoplastics of term (18) - (21) into the ingredient of a term (64).
- (67) Make the carbon of a term (22) and (23) live together into the ingredient of term (14) - (17) and (64) - (66).
- (68) Use the ingredient of term (14) - (17) and (64) - (67) in [ charge-and-discharge ] a term (24) and (25).
- (69) Use the compound of a term (26) as positive active material of the ingredient negative electrode of term (14) - (17) and (64) - (67).
- [0010] (70) Term (18) The ceramic of term (7) - (13) is made to adhere to the ingredient of - (21).
- (71) Term (18) The metal of term (14) - (17) is covered into the ingredient of - (21) and (70).
- (72) Term (18) The carbon of a term (22) and (23) is made to live together into the ingredient of - (21), (70), and (71).
- (73) Use the ingredient of term (18) - (21) and (70) - (71) in [ charge-and-discharge ] a term (24) and (25).
- (74) Use the compound of a term (26) as positive active material of the ingredient negative electrode of term (18) - (21) and (70) - (71).
- (75) Use the compound of a term (26) as positive active material of the negative electrode of a term (22) and (23).
- [0011] the positive electrode (or negative electrode) used by this invention — a positive electrode — on a charge collector, a mixture (or a negative electrode mixture) can be painted and fabricated, and can be made. a positive electrode — an others and electric conduction agent, a binder, a dispersant, a filler, an ion electric conduction agent, a pressure enhancement agent, and various additives can be included in a mixture (or a negative electrode mixture). [ positive active material / (or negative-electrode ingredient) ] Although these electrodes may be discoid and tabular, it is desirable to have the shape of a supple sheet.
- [0012] The configuration and ingredient of this invention are explained in full detail below. The compound containing the silicon atom which can carry out insertion emission of the lithium used with the negative-electrode ingredient of this invention means a silicon simple substance, a silicon alloy, and a silicide. A single crystal, polycrystal, and amorphous all can be used as a silicon simple substance. The purity of a simple substance has 85 desirable % of the weight or more, and its 95 % of the weight or more is especially desirable. Furthermore, especially 99 % of the weight or more is desirable. The average grain size has desirable 0.01-50 micrometers. Especially, 0.02-30 micrometers is desirable. Furthermore, 0.05-5 micrometers is desirable.
- [0013] Since a silicon alloy controls the pulverization by expansion contraction of the silicon produced when insertion emission of the lithium is carried out or improves the conductive lowness of silicon, it is thought that it is effective. As an alloy, an alloy with alkaline earth metal, transition metals, or semimetal is desirable. Especially, a dissolution nature alloy and an eutectic nature alloy are desirable. A dissolution nature alloy says the alloy which forms the solid solution. For example, the alloy of germanium is a dissolution nature alloy. Although eutectic of the eutectic nature alloy is carried out to silicon at any rate, the solid-state cooled and obtained says the alloy which is the mixture of silicon and a metal. Be, Ag, aluminum, Au, Cd, Ga, In, Sb, Sn, and Zn form an eutectic nature alloy. In these, the alloy of germanium, Be, Ag, aluminum, Au, Cd, Ga, In, Sb, Sn, and Zn is still more desirable. Moreover, two or more sorts of these alloys are also desirable. The alloy which contains germanium, Ag, aluminum, Cd, In, Sb, Sn, and Zn especially is desirable. The mixed ratio of these alloys has 5 - 70 desirable % of the weight to silicon. Especially, 10 - 60 % of the weight is desirable. In this case, although electrical conductivity improves, it is desirable the cell engine



performance and that specific conductance becomes 10 or more times of the specific conductance of the silicon in front of an alloy or a silicon compound in respect of discharge capacity, a high rate property, and a cycle life especially. The average grain size of an alloy has desirable 0.01–40 micrometers. Especially, 0.03–5 micrometers is desirable.

[0014] A silicide says the compound of silicon and a metal. As a silicide,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{BaSi}_2$  and  $\text{SrSi}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{Si}$ ,  $\text{MnSi(s)}$ ,  $\text{FeSi}$ , and  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$  and nickel —  $\text{Si}$  and  $\text{NiSi}_2$  —  $\text{MnSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{ErSi(s)}$ ,  $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{NdSi}_2$ ,  $\text{CeSi}_2$ ,  $\text{SmSi}_2$ ,  $\text{DySi}_2$ ,  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ , and  $\text{W}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ , and  $\text{TmSi}_2$ ,  $\text{TbSi}_2$ ,  $\text{YbSi}_2$ ,  $\text{YSi}_2$  and  $\text{YSi}_2$  —  $\text{ErSi}_2$ ,  $\text{GdSi}_2$ ,  $\text{PtSi}$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{VSi}_2$  and  $\text{HfSi}_2$ ,  $\text{PdSi}$ ,  $\text{PrSi}_2$ ,  $\text{HoSi}_2$  and  $\text{EuSi}_2$ ,  $\text{LaSi}$ ,  $\text{RuSi}$ ,  $\text{ReSi}$ ,  $\text{RhSi}$ , etc. are used.

[0015] As this silicon compound, the silicon which removed the metal from the metal silicide can be used. As a configuration of this silicon, a thing porous by the particle 1 micrometer or less and the thing which the minute particle condensed and formed the porous aggregated particle can be raised. It is thought as a reason a cycle life will be improved if this silicon is used that pulverization is hard to be carried out. As for the metal of this metal silicide, it is desirable that they are alkali metal and alkaline earth metal. Especially, it is desirable that they are Li, calcium, and Mg. Especially, Li is desirable. 100–420-mol% of the lithium content of this lithium silicide is desirable to silicon.

Especially, 200–420 are desirable. As for the approach of removing alkali metal and alkaline earth metal from the silicide of alkali metal or alkaline earth metal, it is desirable to make it process with the solvent in which you react to with alkali metal and alkaline earth metal, and a resultant makes it dissolve. As a solvent, water and alcohols are desirable. The alcohols deaerated and dehydrated especially are desirable. As alcohols, methyl alcohol, ethyl alcohol, 1-propyl alcohol, 2-propyl alcohol, 1-butyl alcohol, sec-butylalcohol, t-butyl alcohol, 1-pentyl alcohol, 2-pentyl alcohol, and 3-pentyl alcohol are desirable. Especially, 1-propyl alcohol, 2-propyl alcohol, 1-butyl alcohol, sec-butylalcohol, and t-butyl alcohol are desirable. Removal of calcium or Mg has desirable water. It is still more desirable when a buffer for pH which is maintained near neutrality is used.

[0016] It is thought that the ceramic made to adhere to a silicon compound is effective in control of the pulverization of silicon. As a ceramic, a lithium and the compound which does not react in principle are desirable. Especially, aluminum  $2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiC}$ , and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  are desirable. As an approach to which silicon and a ceramic are made to adhere, although mixing, heating, vacuum evaporation, and CVD are used, concomitant use of mixing and heating is desirable especially. After carrying out distributed mixing of aluminum  $2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  sol, and the silicon especially, it can heat, the lump which dissolved can be ground and silicon, aluminum  $2\text{O}_3$ , and the affix of  $\text{SiO}_2$  can be obtained. In this case, aluminum  $2\text{O}_3$  and the affix of  $\text{SiO}_2$  mean the condition that the front face of aluminum  $2\text{O}_3$  or  $\text{SiO}_2$  grade is covered with silicon powder, it is shut up in the interior of the lump of aluminum  $2\text{O}_3$  or  $\text{SiO}_2$  grade, or they are covered for the front face of silicon. Mechanical agitation, a supersonic wave, and kneading can attain mixed distribution. Although it is desirable to perform heating in 300 degrees C – 1300 degrees C in inert gas, 500 degrees C – 1200 degrees C are especially desirable. As for inert gas, an argon, nitrogen, and hydrogen are raised. These mixed gas is also used. The approach by which the grinding method was learned with the ball mill, the vibration mill, the planet ball mill, the sufficient jet mill, etc. is used. It is desirable that this grinding is also performed in inert gas. Although the mixing ratio of the ceramics to silicon has 2 – 50% of the weight of the desirable range, 3 – 40% is especially desirable. The average grain size for which it asked from electron microscope observation of silicon has desirable 0.01–40 micrometers. Especially, 0.03–5 micrometers is desirable.

[0017] As metallic coating of the silicon compound of this invention, it can attain by vacuum deposition, such as an electroplating method, permutation plating, an electroless deposition method, resistance heating vacuum deposition, electron beam evaporation, and cluster ion vacuum deposition, the sputtering method, and the chemical-vapor-deposition method (CVD method).

Especially, vacuum deposition, such as an electroless deposition method, resistance heating vacuum deposition, electron beam evaporation, and cluster ion vacuum deposition, the sputtering method, and a CVD method are desirable. Furthermore, especially an electroless deposition method is desirable. A nonelectrolytic plating method is a volume on "electroless deposition foundation and application" electroplating study group. \*\*\*\*\* (1994) It is indicated. The reducing agent has phosphinate, phosphonate, a boron hydride ghost, aldehydes, a saccharide, amines, and a desirable metal salt. Phosphinic acid hydrogen sodium, phosphonic acid hydrogen sodium, a sodium borohydride, dimethylamine borane, formaldehyde, sucrose, a dextrin, a hydroxylamine, a hydrazine, an ascorbic acid, and a titanium chloride are desirable. It is desirable to include the pH regulator and complexing agent other than a reducing agent in plating liquid. The compound indicated above "an electroless deposition foundation and application" also about these is used. Although especially pH of plating liquid is not limited, 4-13 are desirable. For the temperature of liquid, although 10 degrees C - 100 degrees C are desirable, 20 degrees C - 95 degrees C are this better \*\* especially. It is SnCl<sub>2</sub> besides a plating bath. The activation bath which consists of a hydrochloric-acid water solution, and PdCl<sub>2</sub> The nucleation bath which consists of a hydrochloric-acid water solution is used, or a filtration process, a rinsing process, a grinding process, and a desiccation process are used further.

[0018] moreover -- as the gestalt of the silicon compound covered -- both the shape of fine particles massive tabular, etc. -- although -- it is used. Although the metal covered is good anything if it is a conductive high metal, nickel, Cu, Ag, Co, Fe, Cr, W, Ti, Au, Pt, Pd, Sn, and Zn are desirable especially. nickel, Cu, Ag, Co, Fe, Cr, Au, Pt, Pd, Sn, and Zn are desirable especially, and nickel, Cu, Ag, Pd, Sn, and especially Zn are still more desirable. Although especially the amount of metals covered does not have limitation, it is desirable to cover so that specific conductance may become 10 or more times of the specific conductance of the silicon compound which is a base.

[0019] It is desirable to cover with thermoplastics the silicon compound used by this invention. As for thermoplastics, a fluorine-containing high molecular compound, an imide system giant molecule, a vinyl system giant molecule, an acrylate system giant molecule, an ester system giant molecule, a polyacrylonitrile, etc. are used. Especially thermoplastics has desirable resin which is hard to swell in the electrolytic solution. As an example, polyacrylic acid, polyacrylic acid Na, a polyvinyl phenol, Polyvinyl methyl ether, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, Water-soluble polymers, such as polyacrylamide, PORIHIDOROKISHI (meta) acrylate, and a styrene maleic-acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly tetrapod FURURO ethylene, polyvinylidene fluoride, A tetra-FURURO ethylene-hexa FURURO propylene copolymer, a vinylidene fluoride-tetra-FURURO ethylene-hexa FURURO propylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Sulfonation EPDM, polyvinyl-acetal resin, a methylmetaacrylate, The acrylic ester (meta) copolymer containing acrylic ester (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate, The polyvinyl ester copolymer containing vinyl ester, such as an acrylic ester-acrylonitrile copolymer and vinyl acetate, (Meta) A styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, Polybutadiene, neoprene rubber, a fluororubber, polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspension, such as polyester polyurethane resin, polyether polyurethane resin, polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, phenol resin, and an epoxy resin, can be mentioned. The latex of a polyacrylic ester system, a carboxymethyl cellulose, polytetrafluoroethylene, and polyvinylidene fluoride are mentioned especially. these compounds are independent -- or it can mix and use. Especially, a fluorine-containing high molecular compound is desirable. Polytetrafluoroethylene and polyvinylidene fluoride are desirable especially. As an approach of covering beforehand, thermoplastics is dissolved in a solvent, and a silicon compound is mixed and kneaded in the solution. The approach of drying the solution and grinding the obtained solid is desirable. As amount of the thermoplastics used to a silicon compound, 2 - 30 % of the weight is desirable. Especially, 3 -

20 % of the weight is desirable. Although 5 – 100% of coverage is desirable, 5 – 90% is desirable especially. The average size of the covered particle has 0.01 micrometers – desirable 40 micrometers. Especially, 0.03–5 micrometers is desirable.

[0020] It is desirable to mix and use a silicon compound and a carbonaceous compound in this invention. The ingredient for which a carbonaceous ingredient is used with an electric conduction agent or a negative-electrode ingredient is used. As a carbonaceous ingredient, a difficulty graphitized-carbon ingredient and a graphite system carbon material can be mentioned. Specifically JP,62-122066,A, JP,2-66856,A, The spacing indicated by each official report, such as 3-245473, a consistency, the carbon material of the magnitude of microcrystal, The mixture of a natural graphite and an artificial graphite given in JP,5-290844,A, JP,63-24555,A, 63-13282, 63-58763, They are a vapor growth carbon material given in JP,6-212617,A, and the ingredient by which heating baking was carried out at the temperature exceeding 2400 degrees C in difficulty graphitized carbon given in JP,5-182664,A. And an ingredient with the peak of the X diffraction equivalent to two or more 002nd page, JP,5-307957,A, 5-307958, 7-85862, the meso face carbon material compounded by the 8-315820 official report by pitch baking of a publication, To the graphite and pan which have the enveloping layer of a publication in JP,6-84516,A Carbon materials, such as the poly acene ingredient containing the baking object of various kinds of granules, a microsphere, a plate-like object, microfilament, the carbon material of the configuration of a whisker, phenol resin, acrylonitrile resin, and furfuryl alcohol resin and a hydrogen atom, etc. can be mentioned. Furthermore, as an example as an electric conduction agent, carbon materials, such as carbon black, such as graphite, such as artificial graphites, such as elevated-temperature baking objects, such as natural graphites, such as flaky graphite, a scale-like graphite, and an earthy graphite, petroleum coke, coal corks, celluloses, a saccharide, and a mesophase pitch, and a vapor growth graphite, acetylene black, furnace black, KETCHIEN black, channel black, lamp black, and thermal black, an asphalt pitch, a coal tar, activated carbon, a meso fuze pitch, and the poly acene, are desirable. These may be used independently and may be used as mixture.

[0021] Especially, the baking object of a carbon material given in JP,5-182664,A, various kinds of granules, a microsphere, a plate-like object, fiber, the carbon material of the configuration of a whisker and a mesophase pitch, phenol resin, and acrylonitrile resin and the poly acene ingredient which contains a hydrogen atom further are desirable. inside — a scale-like natural graphite — a mixture — it is desirable in order to strengthen the film. 5 – 1900 % of the weight of a mixing ratio is desirable to a silicon compound. Especially, 20 – 500 % of the weight is desirable. Furthermore, 30 – 400 % of the weight is desirable. Carbonaceous other metals can be used as an electric conduction agent. nickel, Cu, Ag, and Fe are desirable.

[0022] When the ratio of the lithium which can carry out insertion emission, and a silicon atom is expressed with  $\text{Li}_x\text{Si}$  as charge-and-discharge range of a silicon compound negative-electrode ingredient,  $x=0-4.2$  are desirable. As a result of considering cycle-life amelioration of silicon wholeheartedly, when stopped in the range of  $x=0-3.7$ , the cycle life found out improving greatly. In  $x= 3.7$ , it was about 0.05V to being [ as opposed to / at charge potential / a lithium metal counter electrode ] 0.0V in  $x= 4.2$  including an overvoltage. at this time, the configuration of a discharge curve changes and a flat discharge curve is obtained to the 0.5V (body lithium metal) neighborhood by the 0.0V charge clinch — receiving — more than 0.05V — especially — more than 0.08V ( $x= 3.6$ ) — about 0.4 — the gently-sloping curve which has an average electrical potential difference in V is obtained. That is, having found out the phenomenon which the direction which raised the charge beginning-and-the-end electrical potential difference found out the specific phenomenon in which discharge potential fell, and the reversibility of a charge-and-discharge reaction also went up is shown.

[0023] although the approach with the effectiveness of improving a cycle life has been described

separately, maintaining the high capacity of a silicon compound -- a still more desirable mode -- each above-mentioned approach -- constructing -- \*\*\*\*\* -- it found out acquiring the still higher amelioration effectiveness by things. In this invention, the compound which can carry out insertion emission of the lithiums, such as the carbonaceous ingredient which are other negative-electrode ingredients, an oxide ingredient, a nitride ingredient, a sulfide ingredient, a lithium metal, and a lithium alloy, to the silicon compound of this invention as a negative-electrode ingredient is combinable.

[0024] The positive-electrode ingredient used by this invention is a lithium content transition-metals multiple oxide which consists of the layer structure of the  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> mold containing one or more sorts of metals chosen from Co, nickel, Mn, and Fe, or the layer structure of a spinel mold. the presentation of positive active material desirable also in this --  $\text{Li}_x \text{M}_{1-y} \text{D}_y \text{O}_{b-a} \text{X}_a$  (M -- nickel or Co -- it is -- D -- Mn --) Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, aluminum, Ga, One or more sorts of elements chosen from In, Sn, Pb, Sb, and P and X are halogens. It is the lithium content cobalt multiple oxide or lithium content nickel multiple oxide shown with the presentation of  $0.2 < x \leq 1.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $1.8 \leq b \leq 2.3$ , and  $0 \leq a \leq 1.0$ . one especially desirable also in this --  $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-y} \text{D}_y \text{O}_{b-a} \text{X}_a$  (D -- Mn --) Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, aluminum, Ga, One or more sorts of elements chosen from In, Sn, Pb, Sb, and P and X are halogens, and are  $0.2 < x \leq 1.2$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.5$ ,  $1.8 \leq b \leq 2.3$ , and a lithium content nickel multiple oxide shown with the presentation of  $0 \leq a \leq 1.0$ . Moreover, the presentation of other desirable positive active material is  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{D}_y \text{O}_{b-a} \text{X}_a$  (it Cr(s) D). Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, aluminum, Ga, In, One or more sorts of elements chosen from Sn, Pb, Sb, and P and X are halogens, and are the lithium content manganese multiple oxide of  $0.05 < x \leq 1.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $3.5 \leq b \leq 4.5$ , and the Spinel structure mold shown with the presentation of  $0 \leq a \leq 1.0$ . In the above-mentioned positive-active-material general formula, D is one or more sorts of the metals or metalloid element which permutes the transition element (Co, nickel, Mn) of a central metal, or a part of Li, and is elements contributed to amelioration of cell engine performance, such as an increment in a discharge average electrical potential difference, and an improvement of a cycle life, in the charge/discharge capability ability of a positive electrode. As positive active material being concrete,  $\text{Li}_x \text{CoO}_2$  and  $\text{Li}_x \text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x \text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_2$ , and  $\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{V}_y \text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x \text{Co}_{1-y} \text{Fe}_y \text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x \text{Mn}_2\text{O}_4$ , and  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Co}_y \text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Ni}_y \text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{V}_y \text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Fe}_y \text{O}_4$ , etc. are raised (it is  $x=0.2-1.2$ ,  $y = 0.1$  to  $0.9$ , and  $z=2.01-2.3$  here). As an example of a desirable presentation, especially  $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-y} \text{Al}_y \text{O}_2$  and  $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-y} \text{Co}_y \text{O}_{2-b} \text{Fb}$ ,  $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-y} \text{By} \text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x \text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Al}_y \text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Co}_y \text{O}_4$ , and  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Fe}_y \text{O}_4$  ( $x=0.2-1.2$ ,  $y=0.1$  to  $0.3$ ,  $b=0-0.3$ ) are raised. The value of x is a value before charge-and-discharge initiation, and is fluctuated across the above-mentioned range here by charge and discharge.

[0025] Below, each of nickel system oxide preferably used as positive active material and Mn system oxide is explained. The desirable presentation of the positive active material of nickel oxide system is shown by  $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-y} \text{D}_y \text{O}_{b-a} \text{X}_a$ . What can be used as D is one or more sorts of elements usually chosen from the element of the 13th group of a periodic table, and the 14th group, and a transition-metals element here, and D is one or more sorts of elements chosen from Co, Cr, Fe, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, aluminum, Ga, In, Sn, Pb, Sb, and P preferably. X is a halogen. The amount under presentation of these elements is the range of  $0.2 < x \leq 1.2$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.5$ ,  $1.8 \leq b \leq 2.3$ , and  $0 \leq a \leq 1.0$ \*\*. Among these, one of the desirable presentations is shown by the presentation of  $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-y} \text{My} \text{O}_b$  (one or more sorts of elements with which M is chosen from Mn, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, aluminum, Ga, In, Sn, Pb, Sb, and P,  $0.2 < x \leq 1.2$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.5$ ,  $1.8 \leq b \leq 2.3$ ). Moreover, other desirable presentations of nickel oxide system positive active material the presentation by which the fluorine was permuted as X -- it is --  $\text{Li}_x \text{nickel}_{1-y} \text{My} \text{O}_{b-a} \text{Fa}$  (M -- Mn --) It is shown by the presentation of one or more sorts of elements chosen from Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, aluminum, Ga, In, Sn, Pb, Sb, and P,  $0.2 < x \leq 1.2$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.5$ ,  $1.8 \leq b \leq 2.3$ , and  $0 < a \leq 1.0$ . Especially

a desirable thing as a presentation of the positive active material of this invention It is the structure which contains cobalt effective in improvement in discharge potential as M, and contains the group M of the still more effective element as a structure reinforcement element. Lix nickel $1-y-z$  Coy Mz Ob-a Fa (M) Mn, Cr, Fe, Cu, Zn, Mo, Ag, W, B, aluminum, Ga, They are one or more sorts of elements chosen from In, Sn, Pb, Sb, and P,  $0.2 < x \leq 1.2$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.5$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.3$ ,  $0 \leq a \leq 1.0$ , and the nickel content lithium multiple oxide shown with the presentation of  $1.8 \leq b \leq 2.3$ .

[0026] One desirable as positive-active-material positive active material of Mn system is A[B-2] O4. LiMn 2O4 with the Spinel structure of a mold It is a system oxide. the oxide of this system — LiMn 2O4 others — for example, general formula Li  $1+x$  The compound of the structure which includes a defect with nonstoichiometric composition as shown by [Mn $2-y$ ] O4 ( $0 < x < 1.7$ ,  $0 \leq y < 0.7$ ) is also contained. As this example, it is Li $1/Li$  [3 Mn $5/3$ ] O4 by Li $4$  Mn 5O $12$  or Spinel structure display. It is mentioned. Other desirable examples are general formulas Li  $1-x$ . [Mn $2-y$ ] It is shown by O4 ( $0 < x < 1.0$ ,  $0 \leq y < 0.5$ ). It is Li  $1-x$  by Li $2$  Mn 5O $11$  or the Spinel structure display which is not the stoichiometric shown, for example in JP,4-240117,A as this example and which is a spinel compound. [Mn $2-y$ ] O4 ( $x = 0.273$ ,  $y = 0.182$ ) is mentioned. Moreover, other desirable structures are general formulas Li  $1-x$ . [Mn $2-y$ ] It is shown by O4 ( $0 < x \leq 0.20$ ,  $0 < y < 0.4$ ), for example, is Li $2$  Mn 4O $9$ . It is mentioned. Mn system multiple oxide of the presentation which used the metals or half-\*\*\*\* cations other than Mn as other elements, and dissolution-ized them for the purpose of a cycle engine-performance improvement as well as nickel system oxide is desirable. As other elements, trivalent metallic elements, such as Co, aluminum, Cr, and Fe, are the most desirable, and the example of the active material presentation containing these is indicated by JP,9-245896,A.

[0027] LiNiO $2$  of the above-mentioned other metallic element addition mold Or LiMn 2O4 Although the compound which is nickel or Mn raw material, and the compound (an oxide or salt) which contains the various metals added, respectively in addition to Li compound which is Li raw material are used for a raw material and it is compounded by heat-treatment In order to use various metallic compounds, it is usually difficult to generate the last active material by the high grade, and easy to mix different-species elements originating in these metallic-compounds raw materials, such as Na, K, Mg, calcium, aluminum, sulfur, and Cu, Fe, Si, in positive active material as an impurity. These impurities may cause degradation of the cycle life of a cell, and aggravation of elevated-temperature shelf life under the effect of being eluted into nonaqueous electrolyte etc. into charge and discharge. Therefore, it is desirable when reducing these impurities below on fixed level attains stabilization of the engine performance.

[0028] this invention person discovered that the preservation property of a cell could be raised especially about an alkaline earth metal and sulfur among the above-mentioned impurity elements by restricting the level to mix within the amount of conventions. That is, in the active material which these elements contain in coincidence as an impurity, for example, acidity falls locally on the active material front face which touches the electrolytic solution, and the problem that a metallic element is eluted in the electrolytic solution and causes engine-performance change of a positive electrode or a negative electrode arises. In the situation that moisture exists in an active material or the electrolytic solution, especially this phenomenon poses a big problem in order to accelerate an acidity fall. Specifically, it is effective in improvement in a preservation property and a cycle life that the content of 0.1 or less % of the weight and sulfur is [ 0.1 or less % of the weight and water content ] 0.5 or less for the content of the alkaline earth element in positive active material. By improvement in the engine performance, the content of an alkaline earth element is [ the content of 0.04 or less % of the weight and sulfur ] below 0.04% weight, and an effective content has 0.2 or less % of the weight of water content. Furthermore, as for effectiveness, it is more large that the content of 0.02 or less % of the weight and sulfur is [ below 0.02% weight and water content ] 0.1 or less % of the weight for the content of an alkaline earth element. A sulphuric content has [ the content of an

alkaline earth element / 0.1 or less % of the weight of conditions ] 80 ppm or less (0.008% or less) and the water content most desirable by weight 0.02 or less % of the weight.

[0029] Because of the improvement in the cell engine performance in the alkaline earth element said by this invention, it is magnesium (Mg), calcium (calcium), strontium (Sr), and barium (Ba) that have important management of a content, and things important especially are magnesium (Mg), calcium (calcium), and barium (Ba), and especially calcium (calcium) is important for them.

[0030] Moreover, sulfur is mixed as an impurity in many cases from the sulfuric-acid root (SO<sub>4</sub>) contained in the raw material for baking, that the content is 0.1% or less has effectiveness in shelf-life amelioration, and, as for effectiveness, it is large preferably that it is 0.02% or less still more preferably 0.04% or less. The sulfur content of effectiveness being in engine-performance amelioration most is 80 ppm or less.

[0031] Composition of the multiple oxide for the positive electrodes of this invention is represented by B, aluminum, Cr, Sn, Si, Fe, Ti, etc. if needed [ the metallic compounds and if needed ] which are the lithium compound which is a lithium raw material, Co and nickel, or the raw material of Mn, and also it mixes the compound containing Element D, and is performed by the chemical reaction by the solution condition represented by baking of the raw material powder in elevated-temperature dryness, or the sol-gel method. As a lithium raw material, LiOH, Li<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub> O, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, LiHCO<sub>3</sub>, Li (CH<sub>3</sub> COO), alkyl lithium, etc. are used. In nickel raw material NiO, NiCO<sub>3</sub>, nickel (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nickel powder, NiCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>, nickel<sub>3</sub> 2 (PO<sub>4</sub>), nickel (CH<sub>3</sub> COO)<sub>2</sub>, nickel (OH)<sub>2</sub>, NiOOH, nickel alkoxide, etc. are useful. As a raw material of the other elements M, moreover, Co 2O<sub>3</sub> and Co 3O<sub>4</sub>, CoCO<sub>3</sub>, Co (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, and MnCO<sub>3</sub>, MnO -- two -- Mn -- ( -- NO -- ) -- three -- B-2 -- O -- three -- B -- ( -- OH -- ) -- three -- aluminum -- two -- O -- three -- aluminum (NO<sub>3</sub>) -- three -- aluminum (OH)<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, SnO, SnCl<sub>2</sub>, Sn alkoxide, SiO<sub>2</sub>, SiO, alkoxy silane, Fe 2O<sub>3</sub>, and FeCl<sub>3</sub>, FeOOH, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, and ZrO<sub>2</sub>, Nd 2O<sub>3</sub>, La 2O<sub>3</sub>, La 2O<sub>3</sub>, and Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Ga (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuO, V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>, Sm 2O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, LiF, LaF<sub>3</sub>, SnF<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>, and AlPO<sub>4</sub> etc. -- it can use. It mixes with solid-state powder, and mixing of these raw materials of \*\* is good, melts two or more raw materials to a solvent, considers as a mixed solution, makes this the shape of desiccation solidification or a slurry, and is good also as mixture. When compounding by baking, it is 600 to 900 degrees C in temperature preferably from 400 degrees C 1000 degrees C, and compounds by the bottom of oxygen existence or oxygen tension being desirable 0.2 or more atmospheric pressures, and oxygen tension making the powder of the above-mentioned raw material, or slurry-like mixture react from 4 hours under 0.5 or more ambient atmospheres for 48 hours. Baking changes the bottom of this condition, or conditions if needed, and is performed repeatedly two or more times. Raw material mixture may use what filled up the pellet type with beforehand and was cast. the approach of baking -- for example, JP,62-264560,A and JP,2-40861,A -- said -- 6-267538 -- said -- powder alligation given in 6-231767 -- JP,4-237953,A -- said -- 5-325966 -- said -- solution alligation given in 6-203834 -- the synthesis method by coprecipitation given in JP,63-211565,A, and JP,5-198301,A -- said -- the approach of performing quenching of the baking object of a publication to 5-205741 -- JP,5-283076,A -- said -- the baking approach by pellet molding given in 6-310145 -- How to calcinate it in the state of melting, using a LiOH hydrate given in JP,5-325969,A as a raw material, The approach of compounding under oxygen tension control of a publication to JP,6-60887,A, the fluorine doping method given in JP,6-243871,A, the approach of compounding the active material with which the presentations of the interior of the particle of a publication and a front face differ in JP,8-138670,A, etc. are effective.

[0032] In the case of nickel oxide or Mn oxide, the particle of positive active material is desirable at the point that having the configuration of the aggregated particle which a primary particle comes to condense improves a cycle life and shelf life. The particle size of an aggregated particle is [ the particle size of 1-30 micrometers and a primary particle ] 0.01 or more micrometers [ 1 ] or less,



and the particle size of an aggregated particle is [ the particle size of 3–20 micrometers and a primary particle of a desirable particle size at this time ] 0.05–0.5 micrometers still more preferably. An aggregated particle means the particle which a minute primary particle condenses and is made here, and it is equivalent to the grain size usually measured by laser dispersion type particle-size-distribution measurement etc., and equivalent to the grain size usually defined. As for especially the configuration of a particle, it is desirable that an aggregated particle is spherical. Moreover, it is desirable that the front face of an aggregated particle is porosity.

[0033] The specific surface area of positive active material corresponds to the above-mentioned shape of particle, it is desirable that it is the range of 0.1–10m<sup>2</sup> / g in measurement by the BET adsorption method, and it is more desirable that it is the range of 0.3–3m<sup>2</sup> / g.

[0034] Although amorphous structure is included on the interior or the front face of a particle even if the positive-active-material particle used by this invention is crystallinity, it is desirable that it is crystallinity.

[0035] If the electric conduction agent used for the mixture of this invention is an electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change in the constituted cell, it is good anything. As an example, natural graphites, such as flaky graphite, a scale-like graphite, and an earthy graphite, petroleum coke, Elevated-temperature baking objects, such as coal corks, celluloses, a saccharide, and a mesophase pitch, Graphite, such as artificial graphites, such as a vapor growth graphite, acetylene black, Furnace black, KETCHIEN black, channel black, lamp black, Carbon black, such as thermal black, an asphalt pitch, a coal tar, Conductive metallic oxide, such as conductive whiskers, such as metal powders, such as conductive fiber, such as carbon materials, such as activated carbon, a meso fuze pitch, and the poly acene, and a metal fiber, copper, nickel, aluminum, and silver, a zinc oxide, and potassium titanate, and titanium oxide, etc. can be mentioned. It is desirable when an aspect ratio uses five or more plate-like things in a graphite. In these, graphite and carbon black are desirable, the magnitude of a particle has 0.01 micrometers or more and desirable 20 micrometers or less, and its particle (0.02 micrometers or more and 10 micrometers or less) is more desirable. These may be used independently and may use two or more sorts together. It is desirable when using together, and a 1–15-micrometer graphite particle is used together with carbon black, such as acetylene black. As for the addition to the binder layer of an electric conduction agent, it is desirable that it is 1 – 50 % of the weight to a negative-electrode ingredient or a positive-electrode ingredient, and it is especially desirable that it is 2 – 30 % of the weight. In carbon black or graphite, it is desirable that it is especially 3 – 20 % of the weight.

[0036] this invention — an electrode — a binder is used in order to hold a mixture. As an example of a binder, the polymer which has polysaccharide, thermoplastics, and rubber elasticity is mentioned. As a desirable binder, starch, a carboxymethyl cellulose, A cellulose, diacetyl cellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, alginic-acid Na, polyacrylic acid, Polyacrylic acid Na, a polyvinyl phenol, polyvinyl methyl ether, Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyacrylamide, Water-soluble polymers, such as PORIHIDOROKISHI (meta) acrylate and a styrene maleic-acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly tetrapod FURURORO ethylene, polyvinylidene fluoride, A tetra-FURORO ethylene-hexa FURORO propylene copolymer, a vinylidene fluoride-tetra-FURORO ethylene-hexa FURORO propylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Sulfonation EPDM, polyvinyl-acetal resin, a methylmetaacrylate, The acrylic ester (meta) copolymer containing acrylic ester (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate, The polyvinyl ester copolymer containing vinyl ester, such as an acrylic ester-acrylonitrile copolymer and vinyl acetate, (Meta) A styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, Polybutadiene, neoprene rubber, a fluororubber, polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspension, such as polyester polyurethane resin, polyether polyurethane resin, polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, phenol resin, and an epoxy

resin, can be mentioned. The latex of a polyacrylic ester system, a carboxymethyl cellulose, polytetrafluoroethylene, and polyvinylidene fluoride are mentioned especially. As for these binders, it is more desirable to use that whose average size of a particle is 0.01–5 micrometers, and it is desirable especially to use what is 0.05–1 micrometer. these binders are independent -- or it can mix and use. if there are few additions of a binder -- an electrode -- the holding power and cohesive force of a mixture are weak. If many [ too ], the electrode volume will increase and electrode unit volume or the capacity per unit weight will decrease. The addition of a binder has 1 – 30 desirable % of the weight at such a reason, and 2 – 10 % of the weight is especially desirable. [0037] In the constituted cell, a bulking agent can be used anything, if it is the fibrous ingredient which does not cause a chemical change. Usually, fiber, such as olefin system polymers, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon, is used. Although especially the addition of a filler is not limited, 0 – 30 % of the weight is desirable. The object known as an inorganic and organic solid electrolyte can be used for an ion electric conduction agent, and it is indicated by the term of the electrolytic solution for details. A pressure enhancement agent is a compound which raises the internal pressure of a cell, and carbonates, such as a lithium carbonate, are the examples of representation.

[0038] The positive electrodes of the charge collector which can be used by this invention are aluminum, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys, and negative electrodes are copper, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys. The gestalt of a charge collector is a foil, an expanded metal, a punching metal, or a wire gauze. Especially, to a positive electrode, copper foil is [ aluminium foil and a negative electrode ] desirable. As thickness of a foil, 7 micrometers – 100 micrometers are 7 micrometers – 50 micrometers desirable still more preferably, and it is 7 micrometers – 20 micrometers especially preferably. As thickness of an expanded metal, a punching metal, and a wire gauze, 7 micrometers – 200 micrometers are 7 micrometers – 150 micrometers desirable still more preferably, and it is 7 micrometers – 100 micrometers especially preferably. As purity of a charge collector, 98% or more is 99% or more desirable still more preferably, and is 99.3% or more especially preferably. An acid, alkali, an organic solvent, etc. may wash the front face of a charge collector.

[0039] Next, the configuration of the forward negative electrode in this invention is explained. the forward negative electrode -- both sides of a charge collector -- an electrode -- it is desirable that it is the gestalt which applied the mixture. In this case, even if the number of layers per one side is one layer, it may consist of more than two-layer. When the number of the layers per one side is two or more, a positive-active-material (or negative-electrode ingredient) content layer may be more than two-layer. A more desirable configuration is the case where it consists of a layer containing positive active material (or negative-electrode ingredient), and a layer which does not contain positive active material (or negative-electrode ingredient). There are an interlayer between the protective layer for protecting the layer containing positive active material (or negative-electrode ingredient) and the divided positive-active-material (or negative-electrode ingredient) content layer, an under coat between a positive-active-material (or negative-electrode ingredient) content layer and a charge collector, etc. in the layer which does not contain positive active material (or negative-electrode ingredient), and these are named generically in this invention and it is called an auxiliary layer.

[0040] As for a protective layer, it is desirable that it is in either both forward negative electrodes or the forward negative electrode. In a negative electrode, when inserting a lithium in a negative-electrode ingredient within a cell, as for a negative electrode, it is desirable that it is the gestalt which has a protective layer. A protective layer consists of at least one layer, and may be constituted by congener or two or more layers of a different kind. Moreover, you may be the gestalt which has a protective layer only on one side of the binder layers of both sides of a charge



collector. These protective layers consist of particles, binders, etc. of water-insoluble nature. a binder -- the above-mentioned electrode -- the binder used in case a mixture is formed can be used. As a particle of water-insoluble nature, a various conductive particle and the organic and inorganic particle which does not have conductivity substantially can be used. The solubility to the water of a water-insoluble nature particle is 100PPM. The following and a desirable insoluble thing are desirable. The rate of the particle contained in a protective layer has 2.5 % of the weight or more and 96 desirable % of the weight or less, 5 % of the weight or more and its 95 % of the weight or less are more desirable, and 10 % of the weight or more and especially its 93 % of the weight or less are desirable.

[0041] As a conductive particle of water-insoluble nature, carbon particles, such as a metal, a metallic oxide, a metal fiber, a carbon fiber, carbon black, and a graphite, can be mentioned. In these water-insoluble conductive particles, what has low reactivity with alkali metal, especially a lithium is desirable, and metal powder and a carbon particle are more desirable. As electrical resistivity in 20 degrees C of the element which constitutes a particle, it is  $5 \times 10^9$ . Below  $\omega$ -m is desirable.

[0042] As metal powder, a metal with low reactivity with a lithium, i.e., the metal which cannot make a lithium alloy easily, is desirable, and, specifically, copper, nickel, iron, chromium, molybdenum, titanium, a tungsten, and a tantalum are desirable. A needle, a column, tabular, and massive any are sufficient as the form of such metal powder, 0.02 micrometers or more and 20 micrometers or less have a desirable overall diameter, and it is more desirable. [ of 0.1 micrometers or more and 10 micrometers or less ] That [ its ] to which the front face has not oxidized too much is desirable, and when having oxidized, as for such metal powder, heat-treating by reducing atmosphere is desirable.

[0043] The well-known carbon material used as an electrical conducting material used together as a carbon particle when an electrode active material is not conductivity conventionally can be used. concrete -- an electrode -- the electric conduction agent used in case a mixture is made is used.

[0044] As a water-insoluble nature particle which does not have conductivity substantially, the impalpable powder of Teflon, SiC, alumimium nitride, an alumina, a zirconia, a magnesia, a mullite, forsterite, and a steatite can be mentioned. When these particles may be used together with a conductive particle and used by 0.01 or more times of a conductive particle, and 10 or less times, they are desirable.

[0045] A forward (negative) electrode sheet can be created by applying, drying and compressing the mixture of a forward (negative) pole on a charge collector. Positive active material (or negative-electrode ingredient) and an electric conduction agent are mixed, a binder (the suspension of resin fine particles or emulsion-like thing) and a dispersion medium are added, kneading mixing is carried out, succeedingly, it can distribute by stirring mixers, such as a mixer, a homogenizer, a dissolver, a planetary mixer, a paint shaker, and a sand mill, and the disperser, and preparation of a mixture can be performed. Water is desirable although water or an organic solvent is used as a dispersion medium. In addition, additives, such as a bulking agent, an ion electric conduction agent, and a pressure enhancement agent, may be added suitably. As for pH of dispersion liquid, in a negative electrode, 7-12 are desirable at 5-10, and a positive electrode.

[0046] Although spreading can be performed by various approaches, the reverse roll method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, a slide agglutination test, the curtain method, the gravure method, the bar method, a dip method, and the squeeze method can be mentioned, for example. The approach using an extrusion die and especially the approach using a slide coating machine are desirable. As for spreading, it is desirable to carry out the rate for 0.1-100m/. under the present circumstances, a mixture -- according to the liquid nature of a paste, and drying, the surface state of a good spreading layer can be acquired by selecting the above-mentioned method of application. It is desirable from viewpoints, such as manufacture of a uniform electrode, and a manufacturing cost, to apply two or more of those layers

to coincidence, when electrode layers are two or more layers. The thickness, die length, and width of the spreading layer are decided with the magnitude of a cell. The thickness of a typical spreading layer is 10–1000 micrometers in the condition of having been compressed after desiccation. The electrode sheet after spreading is dried and dehydrated by hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and the operation of the damp style. these approaches are independent — or it can combine and use. The range of drying temperature of 80–350 degrees C is desirable, and its range which is 100–260 degrees C is especially desirable. The moisture content after desiccation has desirable 2000 ppm or less, and its 500 ppm or less are more desirable. Although compression of an electrode sheet can use the press approach generally adopted, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Especially press \*\* is 10kg/cm<sup>2</sup> – 3 t/cm<sup>2</sup>, although not limited. It is desirable. The pressing speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1–50m/. Press temperature has desirable room temperature –200 degree C.

[0047] The separator which can be used by this invention has large ion transmittance, and it has a predetermined mechanical strength, and that what is necessary is just an insulating thin film, as the quality of the material, an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, polyimide, nylon, a glass fiber, and an alumina fiber are used, and a nonwoven fabric, textile fabrics, and a microporous film are used as a gestalt. Especially, as the quality of the material, the mixture of polypropylene, polyethylene, polypropylene, the mixture of polyethylene and polypropylene, and Teflon and the mixture of polyethylene and Teflon are desirable, and what is a microporous film as a gestalt is desirable. Especially, the microporous film whose aperture is 0.01–1 micrometer and whose thickness is 5–50 micrometers is desirable. Even if these microporous films are independent film, they may be complex films which consist of more than two-layer [ from which properties, such as a configuration, a consistency, etc. of a fine hole, and the quality of the material, differ ]. For example, the complex film which made the polyethylene film and the polypropylene film rival can be mentioned.

[0048] Generally the electrolytic solution consists of a supporting electrolyte and a solvent. As for the supporting electrolyte in a lithium secondary battery, lithium salt is mainly used. As lithium salt which can be used by this invention, for example LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub> CO<sub>2</sub>, and LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, the fluorosulfonic acid expressed with LiOSO<sub>2</sub> C<sub>n</sub> F<sub>2n+1</sub> (n is six or less positive integer), the imide salt (m —) expressed with LiN (SO<sub>2</sub> C<sub>n</sub> F<sub>2n+1</sub>) (SO<sub>2</sub> C<sub>m</sub> F<sub>2m+1</sub>) the methide salt (p —) as which n is expressed in six or less positive integer and LiC (SO<sub>2</sub> C<sub>p</sub> F<sub>2p+1</sub>) (SO<sub>2</sub> C<sub>q</sub> F<sub>2q+1</sub>) (SO<sub>2</sub> C<sub>r</sub> F<sub>2r+1</sub>), respectively q and r, respectively Six or less positive integer, a low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium, Li salts, such as LiAlCl<sub>4</sub>, LiCl, LiBr, LiI, a chloro borane lithium, and 4 phenyl lithium borate, can be raised, and these kinds or two sorts or more can be mixed and used. It is LiBF<sub>4</sub> especially. And/or LiPF<sub>6</sub> What was dissolved is desirable. Although especially the concentration of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2–3 mols per 1l. of electrolytic solutions are desirable.

[0049] As a solvent which can be used by this invention, propylene carbonate, ethylene carbonate, Butylene carbonate, chloroethylene carbonate, carbonic acid trifluoro methyl ethylene, Carbonic acid difluoro methyl ethylene, carbonic acid mono-fluoro methyl ethylene, 6 methyl-fluoride acetate, 3 methyl-fluoride acetate, dimethyl carbonate, Diethyl carbonate, methylethyl carbonate, gamma-butyrolactone, Methyl formate, methyl acetate, 1, 2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, The 2 and 2-screw (trifluoromethyl) –1, 3-dioxolane, a formamide, Dimethylformamide, dioxolane, dioxane, an acetonitrile, Nitromethane, ethyl mono-glyme, trialkyl phosphate, boric-acid triester, Trimethoxy methane, a dioxolane derivative, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidinone, 3-alkyl sydnone (an alkyl group is propyl, isopropyl, butyl, etc.), Aprotic organic solvents, such as propylene carbonate derivative,

tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, and 3-propane ape ton, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. In these, the solvent of a carbonate system is desirable and it is desirable especially to mix and use annular carbonate and un-annular carbonate. As annular carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate are desirable. moreover -- as un-annular carbonate -- diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and methylethyl carbonate -- \*\* -- it is desirable. the electrolytic solution which mixed suitably ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate as the electrolytic solution which can be used by this invention --  $\text{LiCF}_3$  --  $\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ , and/or  $\text{LiPF}_6$  The included electrolytic solution is desirable. To one [ at least ] mixed solvent of propylene carbonate, at least one side of ethylene carbonate and dimethyl carbonate, or diethyl carbonate, they are  $\text{LiCF}_3$   $\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ , or  $\text{LiBF}_4$  especially. At least a kind of salt and  $\text{LiPF}_6$  which were chosen from inside The included electrolytic solution is desirable. Especially the amount that adds these electrolytic solutions in a cell is not limited, but can be used according to the amount of a positive-electrode ingredient or a negative-electrode ingredient, or the size of a cell.

[0050] Moreover, the following solid electrolytes can also be used together besides the electrolytic solution. It is divided into an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte as a solid electrolyte. The nitride of Li, the halogenide, the oxygen acid salt, etc. are well known by the inorganic solid electrolyte. Especially,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_5\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x) Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ , a phosphorus sulfide compound, etc. are effective.

[0051] The macromolecule matrix material which made the polymer which contains the polymer, the polypropylene oxide derivative, or this derivative containing a polyethylene oxide derivative or this derivative in an organic solid electrolyte, the polymer containing an ionic dissociation radical, the polymer containing an ionic dissociation radical, the mixture of the above-mentioned aprotic electrolytic solution and a phosphoric ester polymer, and the aprotic polar solvent contain is effective. Furthermore, there is also the approach of adding a polyacrylonitrile to the electrolytic solution. Moreover, how to use inorganic and an organic solid electrolyte together is also learned.

[0052] Moreover, other compounds may be added to an electrolyte in order to improve discharge and a charge-and-discharge property. For example, a pyridine, pyrroline, a pyrrole, a triphenylamine, a phenyl carbazole, A triethyl FOSU fight, triethanolamine, cyclic ether, Ethylenediamine, n-glyme, hexalin acid TORIAMIDO, a nitrobenzene derivative, Sulfur, a quinonimine dye, N-permutation oxazolidinone, and N and N'-permutation imidalidinone, Ethylene glycol dialkyl ether, quarternary ammonium salt, a polyethylene glycol, A pyrrole, 2-methoxyethanol,  $\text{AlCl}_3$ , the monomer of a conductive polymer electrode active material, The triethylenephosphoramidate, trialkylphosphine, a morpholine, The crown ether like an aryl compound with a carbonyl group and 12-crown -4, hexamethylphosphoric triamide and 4-alkyl morpholine, the bicyclic third class amine, oil, the fourth class phosphonium salt, the third class sulfonium salt, etc. can be mentioned. Especially a desirable thing is independent or the case where it combined and uses, about a triphenylamine and a phenyl carbazole.

[0053] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a halogen-containing solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluoridation ethylene chloride can be included in the electrolytic solution. Moreover, in order to give fitness to elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution.

[0054] As for the cell assembled as mentioned above, it is desirable to perform aging processing. There are pretreatment, activation, after treatment, etc. in aging processing, and the cell which was excellent in a high charge-and-discharge capacity and cycle nature by this can be manufactured. Pretreatment is processing for equalizing distribution of the lithium in an electrode, for example, combination of the arbitration of the temperature control for making dissolution control of a lithium

and distribution of a lithium into homogeneity, rocking and/or rotation processing, and charge and discharge is performed. Activation is processing for making a lithium insert to the negative electrode of a cell proper, and it is desirable to insert 50 – 120% of the amount of lithium insertion at the time of real use charge of a cell. After treatment is processing for fully carrying out activation, has this [ the preservation processing for making a cell reaction into homogeneity, and / for a judgment / charge-and-discharge processing ], and can be combined with arbitration.

[0055] The desirable aging conditions before activation of this invention (pretreatment conditions) are as follows. 30 degrees C or more 70 degrees C or less of temperature are desirable, it is more desirable, and is still more desirable. [ of 40 degrees C or more 60 degrees C or less ] [ of 30 degrees C or more 60 degrees C or less ] Moreover, as for open circuit voltage, less than [ more than 2.5V3.8V ] is desirable, less than [ more than 2.5V3.5V ] is more desirable, and less than [ more than 2.8V3.3V ] is still more desirable. An aging period will have 20 or less desirable days the 1st day or more, and will be desirable the 1st day or more. [ of especially 15 or less days ] As for the charge electrical potential difference of activation, more than 4.0V is desirable, less than [ more than 4.05V4.3V ] is more desirable, and less than [ more than 4.1V4.2V ] is still more desirable. As aging conditions after activation, less than [ more than 3.9V4.3V ] has desirable open circuit voltage, especially less than [ more than 4.0V4.2V ] is desirable, 30 degrees C or more 70 degrees C or less of temperature are desirable, and it is desirable. [ of 40 degrees C or more especially 60 degrees C or less ] An aging period will have 20 or less desirable days the 0.2nd day or more, and will be desirable the 0.5th day or more. [ of especially five or less days ]

[0056] The cell of this invention constructs two or more to a serial and/or juxtaposition if needed, and is contained by the cell pack. A safety circuit (circuit with the function which intercepts a current if it acts as the monitor of the electrical potential difference of each cell and/or the whole group cell, temperature, the current, etc. and is required) besides insurance components, such as a forward temperature coefficient resistor, a thermal fuse, a fuse, and/or a current cutoff component, may be prepared in a cell pack. Moreover, the positive electrode of each cell and a negative-electrode terminal, the whole group cell and the temperature detection terminal of each cell, the current detection terminal of the whole group cell, etc. can also be prepared in a cell pack as an external terminal in addition to the positive electrode of the whole group cell, and a negative-electrode terminal. Moreover, electrical-potential-difference conversion circuits (DC-DC converter etc.) may be built in a cell pack. Moreover, you may fix by welding a lead plate, and connection of each cell may be fixed so that it can detach and attach easily with a socket etc. Furthermore, display functions, such as cell remaining capacity, existence of charge, and a use count, may be prepared in a cell pack.

[0057] The cell of this invention is used for various devices. It is desirable to be especially used for a video movie, a pocket mold videocassette recorder with a built-in monitor, a movie camera with a built-in monitor, a digital camera, a compact camera, a single-lens reflex camera, a disposable camera, a notebook sized personal computer, a note type word processor, an electronic notebook, a cellular phone, a cordless telephone, a mustached camber, a power tool, an electric mixer, an automobile, etc.

[0058]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained in more detail, unless the main point of invention is exceeded, this invention is not limited to an example.

[0059] The solid-state compound which makes a subject various kinds of silicon shown below as an example 1 [preparation of negative-electrode ingredient] negative-electrode ingredient was used in the state of the powder ground mechanically. As a polycrystal silicon simple substance (compound -1) and an alloy compound of the following compounded metallurgically A Si-Ag alloy (compound-2 weight ratio 40-60), Si-aluminum (compound-3 weight ratio 40-60), Si-Ag-Cd (compound-4 weight

ratio 40-50-10), Si-Zn (compound-5 weight 40-60), Si-Au (six-fold compound quantitative ratio 20-80), Si-Ag-In (compound-7 weight ratio 40-50-10), Si-germanium (compound-8 weight ratio 40-60), Si-Ag-Sn (compound-9 weight ratio 40-50-10), The silicon which ground the silicon to which elution of the Li was carried out using isopropyl alcohol in argon gas, and was obtained from Si-Ag-Sb (compound-10 weight ratio 40-50-10) and  $\text{Li}_4\text{Si}$  compounded metallurgically (compound -11), Si-SiO<sub>2</sub> (compound-12 weight ratio 90-10) which made fine particles the solid which mixed the colloidal silica particle with polycrystal silicon, and was heated and obtained at 1000 degrees C in the vibration mill in argon gas, Si-aluminum 2O<sub>3</sub> (compound-13 weight ratio 90-10) obtained by the same approach, Si which carried out Ag plating as a compound plated with the electroless deposition method on the polycrystal silicon front face (weight ratio of compound-14 Si-Ag 40-60), The silicon which similarly carried out nickel plating (weight ratio of compound-15 Si-nickel 20-80), 30g of silicon was added in the silicon (weight ratio of compound-16 Si-Zn 70-30) which similarly carried out Zn plating, and the liquid which melted 3g of polyvinylidene fluorides to N-methyl pyrrolidone 50g, after carrying out mixed kneading, it dried and the fine particles (compound -17) ground with the automatic mortar were used. The compound which furthermore covered Ag with the electroless deposition method for the compound -11 (weight ratio 65-35 of compound-18 Si-Ag), The compound which covered Ag with the electroless deposition method for the compound -12 (weight ratio 65-5-30 of compound-19 Si-SiO<sub>2</sub>-Ag), The compound (weight ratio 80-10-10 of compound-20 Si-SiO<sub>2</sub>-polyvinylidene fluoride) similarly covered with polyvinylidene fluoride using the compound -12 was used. Each average grain size of the powder of the above-mentioned negative-electrode ingredient (compounds 1-20) was within the limits of 0.05-4 micrometers. Next, it is a N-methyl-2-pyrrolidone about Pori \*-ized vinylidene 10g considering the fine particles which fully mixed the scale-like natural graphite of same weight with the above-mentioned silicon ingredient, and were obtained as 190g and a binder. It distributed to 500ml, homogeneity mixing was carried out with the homogenizer, and the negative-electrode paste was created.

[0060] [preparation of positive active material] -- a basic presentation --  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  it is -- positive active material (C-1) was compounded by various kinds of following approaches. As a Li raw material, as  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (99.9% or more of purity), and a nickel raw material nickel( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> and  $1.5\text{H}_2\text{O}$  (99.9% or more of purity), The powder of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (99.9% or more of purity) was fully mixed in the bottom mortar of dry air at a rate of a mole ratio 1:0.8:0.2 as a Co raw material, and after heat-treating at 180 degrees C under an oxygen ambient atmosphere for 2 hours, temporary baking was performed at 650 degrees C for 6 hours. The baking object was re-mixed, baking was performed at 850 more degrees C for 8 hours, it cooled slowly to the room temperature the rate for 1-degree-C/, and the compound C-1 of the above-mentioned presentation was compounded. The obtained particle had a near form spherically, the mean particle diameter of a primary particle was 0.1 micrometers, and the mean particle diameter of a secondary particle was 7 micrometers. Moreover, the specific surface area by the BET adsorption method was  $1.7\text{m}^2/\text{g}$ . The peak ratio of the field (104)/(003) field acquired according to the X diffraction was 0.6, the lattice constant of an a-axis was 2.83 and the c-axis lattice constant was 13.89. Moreover, the active material of the same basic presentation was compounded, respectively, using the cobalt oxide (99.95% or more of purity) of nickel( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> and  $6\text{H}_2\text{O}$  (99.9% or more of purity), and a high grade as nickel raw material and a Co raw material, and the compound C-2 was obtained. The result of having all dissolved these composites in the nitric-acid water solution, and having carried out the quantum of the impurity content of metals other than Li, Co, and nickel by the ICP method, About an alkaline earth element, the content of calcium (calcium) all 0.03 % of the weight, The content of magnesium (Mg) 0.02 or less % of the weight, strontium (Sr), It was confirmed that each content of barium (Ba) is 0.02 or less % of the weight, and it is 0.1% or less in the sum total content of an alkaline earth element, and a sulphuric content is 0.1% or less of level. Moreover, as a result of measuring the water content of

active material powder with the Karl Fischer's method, all checked that it was less than 5% of the weight of a level.

[0061] the cobalt oxide of the batch ranked as low purity (99.5% or less of purity) the same [ as the nickel oxide (NiO etc.) of the batch ranked as low purity (99.5% or less of purity) as a nickel raw material and nickel nitrate, and a Co raw material ] as comparative experiments -- respectively -- using -- a basic presentation --  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  it is -- positive active material (a compound C-3, C-4) was compounded. As an analysis value was shown in the below-mentioned table 1, the active material of these comparisons was level on which both the content of an alkaline earth element, or both [ sulphuric / sulphuric either or ] exceeds 0.1 % of the weight, or was level on which the moisture content of active material powder exceeds 0.5%.

[0062] As a Li raw material, as  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  and a nickel raw material In addition,  $\text{nickel}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , In addition to  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , the active material (C-5, C-6) of the following presentation was compounded as manganese nitrate and a boron raw material as aluminum  $(\text{OH})_3$  and a Mn raw material as an aluminum raw material as a Co raw material, using LiF as boric acid and a fluorine raw material. As the purity of the alkaline earth element in these active materials and a sulphuric impurity element was shown in the next table 1, it checked that it was within the limits of this invention like above C-1 and C-2, and the content of calcium (calcium) was 0.05 or less % of the weight.

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.05}\text{O}_{2.1}$  (compound C-5)

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$  (compound C-6)

[0063] Moreover,  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{4.05}$  (C-7) of a lithium manganese cobalt multiple oxide was compounded by the following approach as positive active material. The particle size of 0.5–30 micrometers (a primary particle and a secondary particle are included), the chemosynthesis manganese dioxide of BET surface area of  $40\text{--}70\text{ m}^2/\text{g}$  (it CMD(s)) It is 1 or less % of the weight of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  as an impurity, respectively.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  And less than 0.1% of the weight of a sulfate, respectively -- 0.05 or less % of the weight of Na, K, and calcium -- containing -- the lithium hydroxide which ground the mean diameter to 1–10 micrometers -- And after mixing cobalt carbonate (99.9% of purity) by the stoichiometry quantitative ratio of the above-mentioned chemical formula and heat-treating mixture at 600 degrees C for 4 hours, temperature conditions were changed in 650 to 750 degrees C, and it calcinated in 18-hour air. As a result of annealing and grinding the last baking object to a room temperature, the average median size of a primary particle of the obtained particle was 0.5 micrometers by laser type particle-size-distribution measurement, and the particle size of an aggregated particle was 10 micrometers. BET adsorption method surface area was the range of  $2\text{ m}^2/\text{g}$ . As a result of identifying structure and a presentation by ICP and the X diffraction, the baking object was  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{4.05}$  of spinel crystal mold structure, the diffraction full width at half maximum of  $2\theta=36$  in the X diffraction using Cu-alpha rays was about 0.3, and the reinforcement was 27% of value to the peak of  $2\theta=18.6$ . Moreover, the lattice constant of the a-axis of a crystal was 8.22Å. Moreover, in a baking object, it is  $\text{LiMnO}_2$  of a minute amount. It also turned out that it is mixed. It was 8.0, as a result of distributing 5g of this baking object to 100 cc pure water and measuring pH. As a result of all dissolving a compost C-7 in a nitric-acid water solution and carrying out the quantum of the impurity content of metals other than Li, Co, and Mn by the ICP method, the content of calcium (calcium) about an alkaline earth element 0.03 % of the weight, The content of magnesium (Mg) 0.02 or less % of the weight, strontium (Sr), It was confirmed that each content of barium (Ba) is 0.02 or less % of the weight, and it is 0.1% or less in the sum total content of an alkaline earth element, and a sulphuric content is 0.1% or less of level. The chemosynthesis manganese dioxide of the low purity of BET surface area of  $30\text{--}50\text{ m}^2/\text{g}$  as a comparison (as CMD and an impurity with  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and less than 0.5% of the weight besides  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  of a sulfate) respectively -- 0.3 or less % of the weight of Na, K, and calcium -- containing -- the



lithium hydroxide which ground the mean diameter to 1–10 micrometers like the example of the above C-7 — And cobalt carbonate (99.9% of purity) was used for the raw material, and it mixed, it calcinated among air on the same conditions as the above, and  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3.95}$  (C-8) was obtained. As an analysis value was shown in the below-mentioned table, this comparison active material was level on which both the content of an alkaline earth element, or both [ sulphuric / sulphuric either or ] exceeds 0.1 % of the weight, or was level on which the moisture content of active material powder exceeds 0.5%.

[0064] the 200g of various kinds of above-mentioned positive active material, and acetylene black 10g — a homogenizer — mixing — continuing — as a binder — Pori \*\*-ized vinylidene 5g — mixing — N-methyl-2-pyrrolidone 500ml — adding — kneading mixing — carrying out — a positive electrode — a mixture — the paste was created. a positive electrode — a mixture — compression molding of the paste was carried out with the roller press machine after spreading and 150-degree-C desiccation to both sides of an aluminium foil charge collector with a thickness of 30 micrometers by the blade coating machine, it judged in predetermined magnitude, and the band-like positive-electrode sheet was created. Furthermore, dehydration desiccation was enough carried out at the far-infrared heater all over the dry box (dew-point; dry air -50 degrees C or less), and the positive-electrode sheet was created. the same — a negative electrode — a mixture — the paste was applied to the 20-micrometer copper foil charge collector, and the negative-electrode sheet was created by the same approach as the above-mentioned positive-electrode sheet creation. the charge capacity of coverage of a forward negative electrode of the 1st cycle from which the charge capacity of the 1st cycle from which positive active material is set to 4.2V to a lithium metal, and the above-mentioned negative-electrode ingredient are set to 0.0V suits — as — each electrode — the coverage of a mixture was adjusted.

[0065] Next, the electrolytic solution was created as follows. In the argon ambient atmosphere, 65.3g diethyl carbonate was put into the polypropylene container of 200 cc thin opening, and 22.2g ethylene carbonate was dissolved small quantity every, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C to this. Next, 0.4g  $\text{LiBF}_4$  and 12.1g  $\text{LiPF}_6$  It dissolved in the above-mentioned polypropylene container small quantity every in order, respectively, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C. The obtained electrolytic solution was a transparent and colorless liquid by specific gravity 1.135. The amount of [ 18 ppm (product made from the Kyoto electron it measures with trade name MKC-210 mold Carl Phi Shah water measurement equipment) and ] free acid of moisture was 24 ppm (the bromthymol blue is used as an indicator, a neutralization titration is carried out using a decinormal NaOH water solution, and it measures).

[0066] The cylinder cell was created as follows. How to make a cell according to drawing 1 is explained. The laminating of the separator was carried out to the positive-electrode sheet created above, the separator made from a microporous polyethylene film, and the negative-electrode sheet pan at order, and this was wound around the curled form. It contained with the iron closed-end cylindrical cell can (1) which performed nickel plating which serves this wound electrode group (2) as a negative-electrode terminal, and the up electric insulating plate (3) was inserted further. what carried out the laminating of a positive-electrode terminal (6), an insulating ring, a PTC component (63), a current cutoff object (62), and the pressure induction valve element (61) after pouring in the above-mentioned electrolytic solution into this cell can — a gasket (5) — minding — the cylindrical cell was created in total. Positive active material and a negative-electrode ingredient were combined as shown in Table 1, and cells 1–44 were created.

[0067] The above-mentioned cylindrical shape cell is charged by 1.5A. In this case, it charged by constant current to 4.1V, and charge controlled the charging current to keep it constant by 4.2V until 2.5 hours had passed since charge initiation. Discharge was carried out according to constant

current to 3.0V with the 0.2C current. the discharge capacity of the 1st cycle at that time, average discharge voltage, and the amount of energy (discharge capacity x average discharge voltage) -- the capacity maintenance factor of 30 cycle eye which repeated charge and discharge was shown in Table 1 again.

[0068]

(Table 1)

Cell	Forward Pole	Negative electrode	Cell Number	Active material	Alkaline earth Sulfur	Ingredient	Discharge capacity	Cycle life	Element content	Content Number	After 30 cycles (% of the weight)	(% of the weight)	(Ah)	capacity maintenance factor (%)
1	C-1	0.01	0.015	Compound -2	2.30	78	2	C-2	0.05	0.09	Compound -2	2.30	77	3
				Compound -2	2.35	80	4	C-6	0.03	0.035	Compound -2	2.35	82	5
				(comparison)				C-3	0.12	0.05				
				Compound -2	2.30	75	6	(comparison)			C-4	0.12	0.11	Compound -2
				Compound -2	2.27	72	7	C-7	0.015	0.01				
				Compound -2	2.05	82	8	C-8	0.08	0.08	Compound -2	2.05	80	9
				C-1	0.010	0.015	Compound -9	2.32	79					
				10	C-2	0.05	0.09	Compound -9	2.31	78	11	C-5	0.01	0.015
				Compound -9	2.37	83	13	(comparison)			C-30	0.12	0.05	Compound -9
				Compound -9	2.31	76	14	(comparison)			C-4	0.12	0.11	Compound -9
				Compound -9	2.29	74	15	C-7	0.015	0.01	compound -9	2.15	84	16
				C-8	0.08	0.08	Compound -9	2.25	83	17	C-1	0.01	0.015	Compound -12
				Compound -12	2.32	82	18	C-2	0.05	0.09	Compound -12	2.30	81	19
				C-5	0.01	0.015	Compound -12	2.35	85	20	C-6	0.03	0.035	Compound -12
				Compound -12	2.35	86	21	(comparison)			C-3	0.12	0.05	Compound -12
				Compound -12	2.31	79	22	(comparison)			C-4	0.12	0.11	Compound -12
				Compound -12	2.29	78	23	C-7	0.015	0.01				
				Compound -12	2.15	87	24	C-8	0.08	0.08	Compound -12	2.21	85	25
				C-1	0.01	0.015	Compound -14	2.35	85	26	C-2	0.05	0.09	Compound -14
				Compound -14	2.34	83	27	(comparison)			C-3	0.12	0.05	Compound -14
				Compound -14	2.33	79	28	(comparison)			C-4	0.12	0.11	compounds -14
				compounds -14	2.29	76	29	C-1	0.01	0.015	Compound -1	2.50	68	30
				C-1	0.01	0.015	Compound -3	2.40	76	31	C-1	0.01	0.015	Compound -4
				Compound -4	2.30	81	32	C-1	0.01	0.015				
				Compound -5	2.30	80	33	C-1	0.01	0.015	Compound -6	2.20	78	34
				C-1	0.01	0.015	compounds -7	2.30	78	35	C-1	0.01	0.015	A compound -8
				Compound -8	2.30	80	36	C-1	0.01	0.015	compounds -10	2.30	80	37
				C-7	0.01	0.015	Compound -11	2.10	78	38	C-7	0.01	0.015	Compound -13
				Compound -13	1.90	75	39	C-7	0.01	0.015				
				Compound -15	2.00	80	40	C-7	0.01	0.015	Compound -16	2.00	80	41
				C-7	0.01	0.015	Compound -17	2.10	82	42	C-7	0.01	0.015	Compound -18
				Compound -18	1.95	82	43	C-7	0.01	0.015	Compound -19	2.00	87	44
				C-7	0.01	0.015	Compound -20	2.00	86					

[0069] except for using polycrystal silicon with a mean particle diameter of 10 micrometers as a negative-electrode ingredient for example 2 comparison -- the above -- the same -- carrying out -- a negative electrode -- a mixture -- the paste was created, the negative-electrode sheet (example -1 of a comparison) was produced, and it considered as the cell 45. moreover, polycrystal silicon with a particle size of 2 micrometers -- using -- a negative electrode -- except having set the addition weight ratio of this silicon of a mixture, and a scale-like graphite to 80:20, the negative-electrode sheet (example -2 of a comparison) was produced like the above, and it considered as the cell 46. Furthermore, it is MESOFE as a negative-electrode ingredient. Using - ZUPITCHI corks, except having added acetylene black 2% of the weight as an electric conduction adjuvant, the negative-electrode sheet (example -3 of a comparison) was produced similarly, and it considered as the cell 47. The same trial as cells 1-44 was carried out using these cells. The result of the charge/discharge capability ability obtained about these comparison cells is shown in Table 2.

[0070]

(Table 2)

Cell	Forward Pole	Negative electrode	Number	Active material	Alkaline earth Sulfur	Ingredient	A cell
A	cycle life	Element content	Content Number	Discharge capacity	30 cycle back	(% of the weight)	(% of the weight)
	(Ah)	Capacity maintenance factor (%)	45	C-1	0.01	0.015	Example -1 of a comparison
	2.10	63	46	C-1	0.05	0.09	Example -2 of a comparison
	1.95	52	47	C-1	0.01	0.015	Example-of comparison3
	1.50	91					[0071] If the cell of an example -1 using the compound of this invention is



compared, it is clear that a cycle life falls in the example for which the amount of the alkaline earth element contained as an impurity in positive active material or sulfur exceeds the range of this invention, and performance degradation is accelerated. Moreover, when the cell engine performance of the cell of an example -1 and the example -1 of a comparison is compared, it turns out that the compound with a small average grain size of a negative-electrode ingredient is excellent in a cycle life. Furthermore, if an example -1 compares, the cycle life is improved from the silicon with which an alloy, the silicon which removed the lithium from the lithium silicide, the silicon to which colloidal silica was made to adhere, the silicon which covered the metal with plating, and the silicon covered with polyvinylidene fluoride process nothing. Furthermore, as compared with the negative-electrode ingredient of independent processing, the cycle life is improved by combining processing of this invention in a negative-electrode ingredient. Moreover, the cell using the negative-electrode ingredient of this invention has a high discharge capacity compared with what used the carbonaceous ingredient for the negative electrode from the example -3 of a comparison. The above result is  $\text{LiNiO}_2$  to positive active material. A system oxide and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  It replaces with a system oxide and is  $\text{LiCoO}_2$ . And  $\text{LiCo}_{1.92}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_2$  The same effectiveness was acquired also when it used.

[0072]

[Effect of the Invention] According to this invention, discharge capacity and the amount of energy can be raised and the nonaqueous rechargeable battery whose cycle life improved can be obtained.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the cylinder cell used for the example is shown.

[Description of Notations]

1 Cell Can Which Serves as Negative Electrode

2 Rolled Electrode Group

3 Up Electric Insulating Plate

4 Positive-Electrode Lead

5 Gasket

6 Cell Lid Which Serves as Positive-Electrode Terminal

61 Pressure Induction Valve Element

62 Current Cutoff Component (Switch)

63 PTC Component

---

[Translation done.]